

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

97605

BAZI KUMARİN TÜREVLERİNİN İYONİZASYON
SABİTLERİNİN (pKa) TAYİNİ

HAZIRLAYAN
SELÇUK ALTUN

JÜRİ ÜYELERİ

DANIŞMAN ve KOORDİNATÖR : Yrd. Doç. Dr. Hasan KILIÇ.....

JÜRİ ÜYESİ : Prof. Dr. Hikmet SAVCI.....

JÜRİ ÜYESİ : Prof. Dr. Mustafa BULUT.....

İMZA

KİMYA EĞİTİMİ YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSTANBUL-2000

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN İZLENİM MERKEZİ

Çalışmaların her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Yrd.Doç.Dr.Hasan KILIÇ'a, Organik Kimya yönünden bilgi ve madde temininde yardımlarını esirgemeyen sayın Prof.Dr.Mustafa BULUT'a, Kimyasal malzeme ve laboratuvar aletleri temininde çok yardımcı olan Bölüm Başkanımız Prof.Dr.Musa ŞAHİN'e ve çalışmalarımın tamamlanmasında tüm emeği geçenlere teşekkürlerimi sunarım.

Selçuk ALTUN

ÖZET

Bu çalışmada kumarin türevlerinden olan 7-hidroksi-2(H)-1-benzopiran-2-on, 7,8-dihidroksi-4-metil-2(H)-1-benzopiran-2-on, 6,7-dihidroksi-4-metil-2(H)-1-benzopiran-2-on bileşiklerinin iyonizasyon sabitleri (pKa) tayin edilmiştir.

Tayin işlemleri potansiyometrik titrasyon ve ultraviyole görünür bölge spektrofotometri yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm çalışmalar oda sıcaklığında yapılmıştır.

Spektrofotometrik yöntemde çalışmalar, pH 1-13 aralığında gerçekleştirilmiştir. Tampon çözelti olarak pH 1,2 için HCl, pH 3-11 aralığı için Britton-Robinson tampon sistemi (0.04 M CH₃COOH, 0.04 M H₃PO₄, 0.04 M H₃BO₃) ve pH 12,13 için ise KOH çözeltileri kullanılmıştır.

Potansiyometrik titrasyon yönteminde pH ölçümleri cam elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gözlenen pH değerlerinin sarf edilen KOH hacmine karşı grafikleri çizilmiştir. Çizilen grafiklerden dönüm noktaları ve yarı titrasyon noktaları tayin edilerek "Henderson Bağıntısı" ile iyonizasyon sabitleri saptanmıştır.

Spektrofotometrik yöntemde seçilen bir analitik dalga boyundaki absorbanların pH değerlerine karşı $Abs=f(pH)$ ve $\log(A-A_{min})/(A_{max}-A)=f(pH)$ grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden yararlanarak iyonizasyon sabitleri saptanmıştır.

Bu iki metot ile tayin edilen sonuçların birbirlerine anlamlı şekilde yakın oldukları görülmüştür.

ABSTRACT:

In this study, ionization constants (pKa) of some coumarin derivatives which are 7-hydroxy-2(H)-1-benzopyran-2-one, 7,8-dihydroxy-4-methy-2(H)-1-benzopyran-2-one, and 6,7-dihydroxy-4-methyl-2(H)-1-benzopyran-2-one compounds were determined.

The determinations were carried out by means of potentiometric titration and UV-Visible spectrophotometric methods. All experiments were performed at room temperature.

In the spectrophotometric studies, the pH range from 1 to 13 was examined. In this method, Britton-Robinson buffer system (0.04 M CH₃COOH, 0.04 M H₃PO₄, 0.04 M H₃BO₃) was used to buffer working medium in the pH range of 3-11. For highly acidic (pH 1,2) and basic (pH 12,13) solutions, HCL and KOH aqueous solutions were used respectively.

In the potentiometric titration method, the pH measurements were performed with a glass electrode. The obtained pH values were plotted against the volume of titrant solution (KOH). From the curve the pKa value was determined by using Henderson Equation.

In the spectrophotometric method, at a selected wavelength, the obtained absorbances and $\log(A-A_{\min})/(A_{\max}-A)$ values were plotted against pH values. The pKa values were determined from these curves.

The results of both methods mentioned above agreed well.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
BÖLÜM I	1
GİRİŞ.....	1
1.1. Araştırmanın Amacı ve Konusu.....	1
1.2. Kumarinler	1
BÖLÜM II.....	3
TEORİK BÖLÜM.....	3
2.1. İyonizasyon Kimyasının Kısa Bir Özeti	3
2.2. İyonizasyon Sabitleri Niçin Kullanılır ?	5
2.3. pKa Değerleri	6
2.4. İyonizasyona Çözücünün Etkisi.....	7
2.5. İyonizasyona Sıcaklığın Etkisi.....	8
2.6. İyonizasyon Sabiti Tayin Yöntemleri	10
2.6.1. Potansiyometrik Yöntem.....	11
2.6.1.1 Dönüm Noktası (Eşdeğer Nokta) Tayini	13
2.6.1.2. Potansiyometrik Yöntemde pH Ölçümleri.....	18
2.6.1.3. Hidrojen Elektrotla pH Ölçümü.....	18
2.6.1.4 Cam Elektrotla pH Ölçümü.....	18
2.6.2. Spektroskopik Yöntem.....	19
2.6.2.1. Ultraviyole (Mor Ötesi)-Görünür Bölge Spektroskopisi	20
2.6.2.2. Ultraviyole Spektrumu Alma Tekniği.....	21
2.6.2.3. Ultraviyole Spektroskopi Yöntemiyle İyonizasyon Sabiti Tayini	24
2.6.2.4. İki İyonik Türün Spektrumlarının Araştırılması	26
2.6.2.5. pKa'nın Gerçek Değerinin Tayini.....	27
2.6.2.6. Kesinlik, Doğruluk ve Aktivite Düzeltmeleri	27
2.6.2.7. Spektroskopik Yöntemde Başlıca Hata Kaynakları.....	28
BÖLÜM III	29
DENEYSEL KISIM	29
3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.2. Kullanılan Cihazlar	30
3.3. Çalışmada Kullanılan Cihazların kalibrasyonu.....	30

3.4. Destile Su	30
3.5. Çözücü Sistemi	31
3.6. Tampon Sistemi	31
3.7. Cam Eşyaların Temizliği ve Kimyasal Maddeler	31
3.9. Çalışmada Kullanılan Kumarin Türevleri.....	32
3.9.1. Çalışma Çözeltilerinin Hazırlanması	32
3.10. Deneysel Çalışmalar	33
3.10.1. Potansiyometrik Çalışmalar	33
3.10.2. Spektrofotometrik Çalışmalar	34
3.11. Deneysel Sonuçlar.....	35
3.11.1. I Nolu Kumarin Türevinin Deneysel Sonuçları	36
3.11.2. II Nolu Kumarin Türevinin Deneysel Sonuçları.....	48
3.11.3. III Nolu Kumarin Türevinin Deneysel Sonuçları	56
BÖLÜM IV.....	64
DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMESİ	64
KAYNAKLAR	66



TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1: Debye-Hückel Sabitleri.....	4
Tablo.2.2: 0.1 N AgNO ₃ ile Cl ⁻ titrasyonu.....	14
Tablo 3.1: I nolu kumarin türevinin potansiyometrik titrasyon sonuçları.....	37
Tablo 3.2: II nolu kumarin türevinin titrasyon verileri ve bu verilere 1. türev metodun uygulanması.....	39
Tablo 3.3. I nolu kumarin türevinin spektroskopik değerleri.....	41
Tablo 3.4. II nolu kumarin türevinin potansiyometrik titrasyon sonuçları.....	48
Tablo 3.5. II nolu kumarin türevinin titrasyon verileri ve bu verilere 1. türev metodun uygulanması.....	50
Tablo 3.6. II nolu kumarin türevinin spektroskopik değerleri.....	51
Tablo 3.7. III nolu kumarin türevinin potansiyometrik titrasyon sonuçları.....	56
Tablo 3.8. III nolu kumarin türevinin titrasyon verileri ve bu verilere 1. türev metodun uygulanması.....	58
Tablo 3.9. III nolu kumarin türevinin spektroskopik değerleri.....	59
Tablo 3.10. I, II ve III nolu kumarin türevlerinin tayin edilen pKa değerleri.....	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Bir titrasyon eğrisi ve dönüm noktası tayini	12
Şekil.2.2: Kuvvetli bir asidin (HA) standart NaOH çözeltisi ile titrasyonuna ait titrasyon eğrisi.....	13
Şekil 2.3: Titrasyon eğrisinden son noktasının (dönüm noktası) bulunması.....	16
Şekil 2.4: İlişki Türleri a. Tanjant metodu b. çember metodu c. türev titrasyon eğrisi	16
Şekil 2.5: Potansiyometrik pKa tayini	17
Şekil 2.6: Bir maddenin farklı pH değerlerindeki spektrumları ve bu spektrumlardan pH-konsantrasyon grafiği çizilmesi ve pKa değerinin hesaplanması	24
Şekil 3.1 I nolu kumarin türevinin titrasyon grafiği.....	38
Şekil 3.2. I nolu kumarin türevinin titrasyonunun I.türevsel grafiği.....	40
Şekil 3.3.a. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=324}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	42
Şekil 3.3.b. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=324}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin pH'ye karşı çizilmiş grafiği.....	43
Şekil 3.3.c. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=324}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin pH'ye karşı çizilmiş grafiği.....	44
Şekil 3.4. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=324}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH'ye karşı çizilmiş grafiği.....	45
Şekil 3.5. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=368.5}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	46
Şekil 3.6. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=368.5}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	46
Şekil 3.7. II nolu kumarin türevinin titrasyon grafiği.....	49
Şekil 3.8. II nolu kumarin türevinin titrasyonunun I.türev grafiği.....	50
Şekil 3.9. II nolu kumarin türevinin $\lambda_{=321}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	52

Şekil 3.10. II nolu kumarin türevinin $\lambda_{=333}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin pH'ye karşı çizilmiş grafiği.....	53
Şekil 3.11. II nolu kumarin türevinin $\lambda_{=321}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	53
Şekil 3.12. II nolu kumarin türevinin $\lambda_{=333}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	54
Şekil 3.13 . III nolu kumarin türevinin titrasyon grafiği.....	57
Şekil 3.14. III nolu kumarin türevinin titrasyonunun I.türev rafiği.....	58
Şekil 3.15. III nolu kumarin türevinin $\lambda_{=340}$ a göre alınmış Absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	60
Şekil 3.16. III nolu kumarin türevinin $\lambda_{=337}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	60
Şekil 3.17. III nolu kumarin türevinin $\lambda_{=334}$ e göre alınmış Absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği.....	61
Şekil 3.18. III nolu kumarin türevinin $\lambda_{=340}$ a göre alınmış Absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH'ye karşı çizilmiş grafiği.....	62

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Amacı ve Konusu

Kumarin ve benzeri bileşikler, biyolojik yönden aktif maddeler olup, bazıları, özellikle, tıpta ilaç yapımında [1], karakteristik kokuları nedeniyle parfümeri ve kozmetik sanayisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Kumarin türevi bileşiklerinden 7-hidroksikumarin bazı proteinleri bağlayarak vücuda bağışıklık kazandırmaktadır [2].

Kumarinlerin bitkilerden izole edilmesi, kimyasal yolla sentezlenmesi, fizikokimyasal ve benzeri özelliklerinin incelenmesi son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Bu çalışmanın amacı, üç adet yeni sentezlenmiş kumarin türevinin iyonizasyon sabitini hesaplayarak, kumarinlerin daha iyi tanınmasına katkıda bulunmaktır. Şöyle ki; üzerinde çalışılan kumarin türevlerinin iyonizasyon sabitlerinin belirlenmesi ile asitlik kuvveti anlaşılacak, diğer türevlerinden kolayca ayırt edilebilecek, farklı asitlerle kıyas yapılabilecek ve herhangi pH değerinde ne kadar iyonlaştığı bilinebilecektir.

İyonizasyon sabiti hesaplanırken potansiyometrik titrasyon ve ultraviyole-görünür bölge spektrofotometri yöntemleri kullanılmıştır. İyonizasyon sabiti ve uygulanan yöntemler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1.2. Kumarinler

Çalışmamızın konusunu oluşturan kumarinler (2H-1 benzopiran-2-on) ilk olarak 1820 yılında Tonko bezelyesinin alkol ekstraksiyonu ile izole edilmiştir. 1868 yılında Perkin sentetik olarak sentezlemiştir [7]. Maydonozgiller grubuna ait bitkilerde ilaç hammaddesi olarak kullanılabilir kumarin ve türevleri bulunur

[3]. Bir kumarin türevi olan kalanolid HIV virüsüne karşı inhibitör olarak kullanılmaktadır[4]. Bir başka kumarin türevi olan clemincosin A, tümörler üzerine aktiftir [5]. Aminokumarinlerin ve bazı kumarin türevlerinin antibakteriyel özelliklere sahip oldukları bilinmektedir [6]. Hidrolizlenme, halojenasyon, indirgenme, yükseltgenme, dimerleşme, sülfolanma, nitrolanma gibi kimyasal reaksiyonlar verirler. Genellikle renksiz, parlak rombik prizmalar şeklinde kristaller verirler. 100°C'de süblime olurlar, suda çözünürlükleri azdır ve sıcak etanolde çözünürler [7].



BÖLÜM II TEORİK BÖLÜM

2.1. İyonizasyon Kimyasının Kısa Bir Özeti

Asid ve bazların iyonizasyonunun tarifinde Bronsted-Lowry teorisi en yaygın ve en kullanışlı olanıdır. Bu teoriye göre proton veren maddeler asid, proton alabilen maddeler ise bazdır [8].

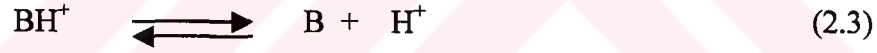
Asid ve bazların iyonizasyonunun aynı skala üzerinde gösterilmesi fikri ilk defa Bronsted tarafından dile getirilmiştir. Asitler için iyonizasyon



şeklinde ifade edilir. İyonizasyon sabiti ise

$$K_a = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{A}\}}{\{\text{HA}\}} \quad (2.2)$$

şeklinde gösterilir. Burada kullanılan { } şeklindeki parantez her bir iyonik türün aktivitesini gösterir. Bazlar için ise iyonizasyon



şeklinde ve iyonizasyon sabiti de

$$K_a = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{B}\}}{\{\text{BH}^+\}} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. Verilen bu denklemler (2.2 ve 2.4), her hangi bir sıcaklık için termodinamik iyonizasyon sabitleri olarak bilinirler. Bu sabitler konsantrasyondan bağımsızdırlar çünkü ifadelerdeki terimler aktivite cinsindedir. İyonizasyon sabitinin diğer bir ifade şekli ise konsantrasyon iyonizasyon sabiti olup, bu ifade de aktiviteler yerine konsantrasyon kullanılmaktadır. İyonizasyon sabitinin hesaplanmasında aktivitelere oranla konsantrasyon daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ifade şu şekilde tanımlanır:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.5)$$

Burada ki köşeli parantez iyonik türün konsantrasyonunu gösterir. (2.5) denklemi genel olarak

$$pK_a = pH + \log[HA] / \log[A^-] \quad (2.6)$$

şeklinde kullanılır. Bazlar için ise bu denklemler

$$K_a = [H^+] [B] / [BH^+] \quad (2.7)$$

ve

$$pK_a = pH + \log[BH^+] / \log [B] \quad (2.8)$$

şeklinindedir. Termodinamik denge sabiti ile konsantrasyon denge sabiti arasındaki en önemli fark; termodinamik denge sabitinin hesaplanmasında aktivitelerin kullanılmasıdır. Herhangi bir çözeltide çözünmüş olan maddenin iyonlarının aktivitesi ile konsantrasyonu arasında $a=f.c$ şeklinde bir bağıntı vardır.[9] Buradaki a iyonun aktivitesi, c konsantrasyonu, f ise aktivite katsayısıdır.

Yükü Z olan bir iyon için aktivite katsayısı seyreltik çözeltiler için Debye-Hückel denklemi ile verilir. [9]

$$-\log f = Az^2I^{1/2} / (1+I^{1/2}) - 0.1 z^2I \quad (2.9)$$

Burada I, iyonik şiddet olup

$$I = \frac{1}{2} \sum (CZ^2) \quad (2.10)$$

ifadesi ile verilir. (2.9) denklemindeki A'ya Debye-Hückel parametresi denir. Sulu çözeltiler için farklı sıcaklıklarda ki A değerleri Tablo 2.1. de verilmiştir.

Tablo 2.1.Debye-Hückel Sabitleri A

Debye-Hückel Sabitleri (A)					
t°C	A	t°C	A	t°C	A
0	0,4918	30	0,5161	70	0,5625
10	0,4989	40	0,5262	80	0,5767
20	0,507	50	0,5373	90	0,592
25	0,5115	60	0,5494	100	0,6086

Sonsuz seyreltmede konsantrasyon sabiti nümerik olarak termodinamik sabite eşit olur. Bir değerli asit ve bazlar için iki sabit arasındaki fark çoğunlukla küçüktür. 0,01 M ve 0,001 M'lık bir konsantrasyonda hemen hemen hiç bir fark yoktur [9].

(2.6) denklemini daha kolay bir şekilde kullanabilmek için

1. Sabitler 0,01 M'dan daha derişik olmayan çözeltilerde tayin edilmiş olmalı
2. Sadece aynı değerlikli iyonlar kullanılmalıdır.

Bir nötral molekülün aktivitesi, herhangi bir seyreltme nedeniyle konsantrasyonda olabilecek bir değişiklikle önemli bir değişime uğramaz. H^+ iyonu konsantrasyonunu ölçmek yerine, H^+ iyonu aktivitesini (pH) ölçmek daha iyi bir yoldur [15].

Birçok madde suda çözündükleri zaman suyun elektriksel iletkenliğini artırmazlar. Bunlar elektrolit olmayan maddeler olarak adlandırılırlar ve çözünme miktarlarıyla orantılı olarak suyun donma noktasını düşürürler. Eter, kloroform ve benzen elektrolit olmayan maddelerin bilinen örnekleridir. Diğer taraftan asitler, bazlar ve tuzlar, suda çözündükleri zaman suyun elektriksel iletkenliğini artırılırlar. Bu gibi maddeler elektrolitler olarak isimlendirilir [10].

Tuzlardan farklı olarak, birçok asid ve baz çözeltilerde tamamen iyonlaşmazlar. Kuvvetli asit ve bazlar (HCl ve NaOH gibi) 0-14 pH aralığında tamamen iyonlaşılırlar. Fakat zayıf asitler ve bazlar, kısmen iyonlaşılırlar [15].

2.2. İyonizasyon Sabitleri Niçin Kullanılır ?

İyonizasyon sabiti asitlerin ve bazların kuvvetini ölçmek için kullanılan bir terimdir [12]. Bu terim sayesinde tüm asitler ve bazlar ayırt edilebilmekte, farkları değerlendirilebilmektedir. Böylece kıyas yapmaya ve nicel değerlendirmelere olanak sağlamaktadır.

Organik bileşikler asidik veya bazik gruplar içerebilirler. Bu gruplar, bileşiğin kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini tayin eder. Bu gibi bileşiklerde moleküler, anyonik, katyonik türlerin birbirlerine oranı pKa ile hesaplanabilir. Bu hesaplama

$$(\text{baz}) / (\text{asid}) = 10^{\text{pH} - \text{pKa}} \quad (2.11)$$

denklemleri ile kolayca yapılabilir [11].

İyonizasyon sabitleri yardımıyla verilen herhangi bir pH'de, bir maddenin iyonlaşmasından oluşan değişik iyon türlerinin konsantrasyonları hesaplanabilir. Örneğin bir kimse benzoik asidin iyonizasyon sabitinin $7,6 \cdot 10^{-5}$ olduğunu okuduğu zaman, hemen bu maddenin pH= 5'te %88'nun iyon ve %12'nin de nötral molekül halinde olduğunu hesaplar. Böyle bir bilgi birçok yönden kullanışlıdır. Örneğin, değişik iyon türleri değişik UV spektrumuna sahiptirler ve sadece bunun bilinmesiyle önemli spektroskopik çalışmalar yapılabilir. Verilen bir maddenin iyonik türleri kimyasal ve biyolojik özelliklerinde olduğu gibi fiziksel özellikleri yönünden de farklıdır. İyonizasyon sabitleri, bir maddenin en az iyonlaştığı pH aralığını tanımlayarak, azami ürünün alınabileceği en iyi koşulları gösterir ve bu durum hazırlık kimyası için önemlidir [12].

İyonizasyon sabitleri, yeni sentezlenmiş bir maddenin yapısını aydınlatmada kullanıldığı gibi erime noktası belli olmayan iki maddenin kesin bir şekilde tanınmasında da kullanılır [11].

Kimyasal olarak birbirine çok benzeyen maddelerin birbirinden ayırt edilmesi pKa yardımı ile yapılır. Örneğin değişik penisilin türevleri pKa değerlerinde ki farktan yararlanılarak birbirinden ayırt edilebilir [11].

2.3. pKa Değerleri

İyonizasyon sabitleri nümerik olarak küçük ve kullanışsız sayılardır. Bu nedenle asit sabitlerinin eksi logaritmalarını (pKa) kullanmak daha pratiktir. Örneğin asetik asid için iyonizasyon sabiti $1,75 \cdot 10^{-5}$ yerine pKa değeri olan 4.76, amonyak için iyonizasyon sabiti $5,5 \cdot 10^{-10}$ yerine pKa değeri olan

9.26'yı kullanmak daha kolaydır. 25°C'de suyun iyonları çarpımının eksi logaritmalarının toplamı 14.00 tür. Bu şu şekilde ifade edilebilir.

$$pK_a + pK_b = 14.00 \quad (2.12)$$

Bazlar için kullanılan pKb değerlerini pKa cinsinden ifade edilmesi (2.12) denkleminde yararlanılarak rahatlıkla yapılabilir.

Bu bilgiler doğrultusunda şu söylenebilir ki; pKa değerleri asitlerin ve bazların kuvvetlerini karşılaştırmak için çok uygun bir yoldur [10]. Bir asid ne kadar kuvvetli ise pKa'sı o kadar düşük, bir baz ne kadar kuvvetli ise pKa'sı o kadar yüksektir [11].

2.4. İyonizasyona Çözücünün Etkisi

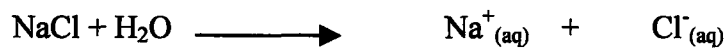
Su, kimyacılar için çok önemli bir çözücüdür. Çünkü, kimyasal reaksiyonların çoğu sulu ortamda gerçekleşir. Dielektrik sabiti çözücü hakkında önemli bilgiler verir [13]. Coulomb kanununa göre yükleri q_1 ve q_2 olan boşluktaki iki tanecik birbirinden r uzaklığında iseler bunların arasındaki kuvvet

$$f = q_1 \cdot q_2 / r^2 \quad (2.13)$$

bağıntısıyla verilir. Bu iki tanecik herhangi bir ortamda olurlarsa aralarındaki kuvvet ortama bağlı olarak azalır. Ortamın etkisini de gösterecek şekilde denklem şöyle yazılabilir.

$$f = q_1 \cdot q_2 / Dr^2 \quad (2.14)$$

Burada D'ye ortam faktörü veya dielektrik sabiti denir. D'nin değeri boşluk için 1, su için 80'dir. Buradan şunu anlarız: Su içinde her hangi bir madde (örn; NaCl) çözüldüğünde Na^+ ve Cl^- iyonları arasındaki çekim kuvveti (2.14) bağıntısına göre 80 kez azalacağından iki zıt işaretli iyon birbirinden kendiliğinde ayrılır, yani iyonlaşır.



Aynı şekilde etil alkolün dielektrik sabiti 24 tür. Yani aynı madde (NaCl) etil alkol içinde çözünecek olsa iyonlar arasındaki çekim kuvveti 24 defa azalacaktır. Yani maddemiz etil alkol ortamında su ortamına göre daha az çözünecektir. Buradan da görüldüğü gibi yüksek dielektrik sabiti olan bir ortamda iyonlaşma daha fazladır [13].

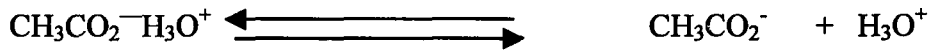
Alkol, aseton gibi bileşiklerin dielektrik sabitleri suya göre çok daha küçük olduğundan, bunların içinde iyon yapılı bileşikler çözünmezler veya çok az çözünürler. Kovalent bir molekül olan asetik asit saf halde nötral molekül içerir. Asetik asit ve benzeri bileşikler su içerisinde kısmi iyonizasyona uğrarlar [13]. Asetik asit ve su arasındaki reaksiyon şöyle gerçekleşir.



Kompleks molekül dipol-dipol ve hidrojen bağı etkisiyle kararlıdır. Bu molekül bir iyon çiftine dönüşür.



buda serbest iyonlara disosiyasyon olur.

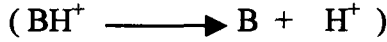


Yüksek dielektrik sabiti olan çözücüler, suya çok benzer bir biçimde hareket ederler. Çözücü-çözünürlük konusunda özetle şu söylenebilir: benzer yapıdaki bileşikler benzer yapıda çözücüler içinde çözünür yani polar maddeler polar çözücülerde, apolar maddeler de apolar çözücülerde çözünürler [14].

2.5. İyonizasyona Sıcaklığın Etkisi

İyonizasyon sabitleri sıcaklıkla değişirler. Karboksilli asitler ve bir çok asidin iyonizasyon sabiti hassas sıcaklık kontrolüne gerek kalmadan tayin edilebilse de karboksilik olmayan organik asitlerin pek çoğu sıcaklığa karşı hassastır. Örneğin,

sıcaklıktaki her bir derece artış için fenol 0,012 pKa birimi kadar daha kuvvetli olur. Fosforik asid gibi bazı anorganik asidler sıcaklığa karşı hassas değildirler. Sıcaklığa karşı oldukça hassas olan azotlu bazlar sıcaklık arttıkça daha zayıf olurlar. Örneğin, anilinin pKa'sı 20°C'de 4,66 30°C'de ise 4.52'dir. Sıcaklığın etkisi zayıf bazlara nazaran kuvvetli bazlarda daha fazladır. Monobazik bazların iyonizasyonu için



denklemini verilebilir. Monobazlarda sıcaklığın asitlik sabiti üzerinde etkisini gösteren katsayı için verilen eşitlik şu şekilde ifade edilir.

$$-d(pKa) / d_T = (pKa - 0.9) / T \quad (2.15)$$

burada T, mutlak sıcaklıktır (Kelvin). (2.15) denkleminde bir monobazik asidin pKa'sı 25°C (298K) de 7.12 olarak hesaplanmıştır. 20°C'deki pKa'sını hesaplamak için sıcaklık katsayısı bulunması gerekir. (2.15) denkleminde sıcaklık katsayısı

$$d(pKa) / d_T = (7.12 - 0.9) / 298 = 0.021$$

bulunur. Bu değer anlamı sıcaklık 1°C yükseldiği zaman pKa'daki düşme miktarıdır. Tersini durumda yani sıcaklık 1°C azaldığında pKa değerindeki artma miktarını verir. Buna göre örneğin; sıcaklık 25°C'den 20°C'ye düştüğünde pKa değerinde $5 \times 0.021 = 0.12$ büyüklüğünde bir artmaya neden olacaktır. Böylece 20°C'deki pKa değeri 7.22 olur.

Diasidik bazlar için sıcaklığın pKa üzerine etkisi farklı olup daha değişik denkleme ihtiyaç duyulur.



şeklindeki iki katyonlu iyonizasyon reaksiyonu için, bunlardan daha zayıf grubun pKa'sının sıcaklıkla değişimi

$$- d(\text{pKa}) / d_T = \text{pKa} / T \quad (2.16)$$

ifadesiyle verilmiştir. Bu verilen bilgilerden de anlaşılacağı gibi bütün bazların ve bir çok asidin iyonizasyon sabitlerinin tayininde sıcaklık kontrolü önemlidir[26].

2.6. İyonizasyon Sabiti Tayin Yöntemleri

Bu yöntemler şu şekilde sıralanabilir.

1. Potansiyometrik yöntem
2. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-VIS)
3. Faz Dengesi Yöntemi
4. Kondüktümetrik Yöntem
5. NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) Spektroskopisi
6. Raman Spektroskopisi
7. Termodinamik Yöntemler

İyonizasyon sabitini tayin etmek için en uygun yöntem potansiyometrik titrasyon yöntemidir denilebilir. Potansiyometrik yöntem bir iyonizasyon sabitinin tayini için 30-40 dakikaya ihtiyaç duyarken, UV spektroskopi yöntemi genellikle bir çalışma gününün çoğuna ihtiyaç duyar. Bununla beraber UV spektroskopi yöntemi, cam elektrodunun çalışma sınırlarının dışında olan çok yüksek ve çok düşük pH aralıklarında ve özellikle çok az çözünen maddelerin iyonizasyon sabitlerinin tayini için uygundur. UV spektroskopi yöntemi sadece UV ve görünür ışığı absorbe eden maddeler için kullanılır. İyonik türler farklı dalga boylarında farklı absorpsiyon maksimumları göstermelidirler. İyonizasyon sabitinin potansiyometrik yöntemle tayininde numune tarafından bağlı olmayan H^+ iyonlarının ölçülmesine karşılık, spektroskopik yöntemde numune tarafından H^+ iyonlarının tutulduğu zamanki spektral kayma ölçülür [11].

İyonizasyon sabitinin kondüktümetrik tayini potansiyometrik yöntemle göre biraz daha zaman alıcıdır. Potansiyometrik yöntemle göre daha az kullanışlı bir yöntemdir, fakat bu yöntem özellikle çok zayıf asitler (pKa 'sı 12'den büyük olanlar) için kullanışlıdır. Bu yöntem, yeterli tedbir alındığı takdirde yüksek doğrulukta sonuçlar verebilmektedir.

NMR Spektroskopisi, moleküldeki bazı çekirdeklerin spin kuantum düzeyleri arasındaki geçişleri inceler. NMR spektrumu ile moleküldeki çekirdeğin sayısı, türü ve kimyasal çevresi belirtilir.

Raman Spektroskopisinde pikler oldukça sınırlı sayıda olduklarından, bunlardan yararlanarak tayinler yapmak oldukça kolaydır. Bu spektroskopi düşük konsantrasyonlar için pek uygun değildir [15].

Sulu çözeltilerde iyonizasyon sabitlerinin tayini için kullanılan bu yöntemlerin hepsinin ortak özelliği, tayini yapılacak bileşiğin iyonlaşmış türlerinin iyonlaşmamış türlerine oranının kantitatif bir değerlendirmesini esas alır [11]:

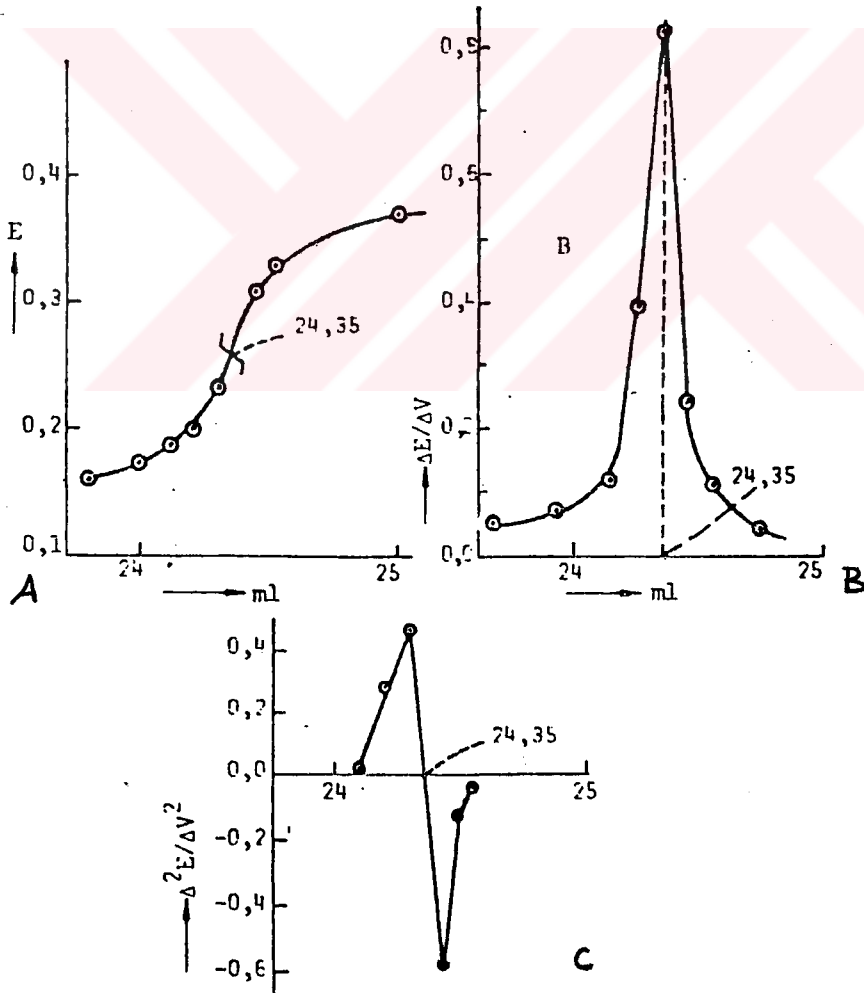
Bu çalışmamızın konusunu oluşturan kumarin türevlerinin asitlik sabitlerinin tayinini potansiyometrik ve ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi yöntemlerini kullanarak gerçekleştirdiğinden, ilerleyen sayfalarda bu iki yöntem hakkında detaylı teorik bilgiler verilmiştir.

2.6.1. Potansiyometrik Yöntem

Potansiyometrik titrasyonlar çalışma ortamına bağlı olarak değişik şekillerde yapılır. Eğer tamamen sulu bir ortamda çalışılacaksa her reaktif ilavesinden sonra pH veya oluşturulan bir pilin potansiyeli ölçülür. Çalışma ortamının hiç su içermediği veya çok az su içerdiği durumlarda sadece potansiyel farkının ölçülmesi tavsiye edilir. Çünkü susuz ortamlarda, özellikle alkali bölgede pH ölçümleri hatalı sonuç verir. pH'nin gerçek değeri ölçülemez. Tamamen susuz ortamda şu şekilde de çalışılabilir: Önce pH-metre, çalışılacak ortam koşulları ile aynı olan bir ortamda hazırlanan uygun bir standart tamponla kalibre edilir ve bu şekilde çalışmalara geçilir.

Potansiyometrik titrasyonlar, reaktifin her ilavesinden sonra potansiyel veya pH ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Mekanik bir karıştırıcı ile iyice karıştırılan

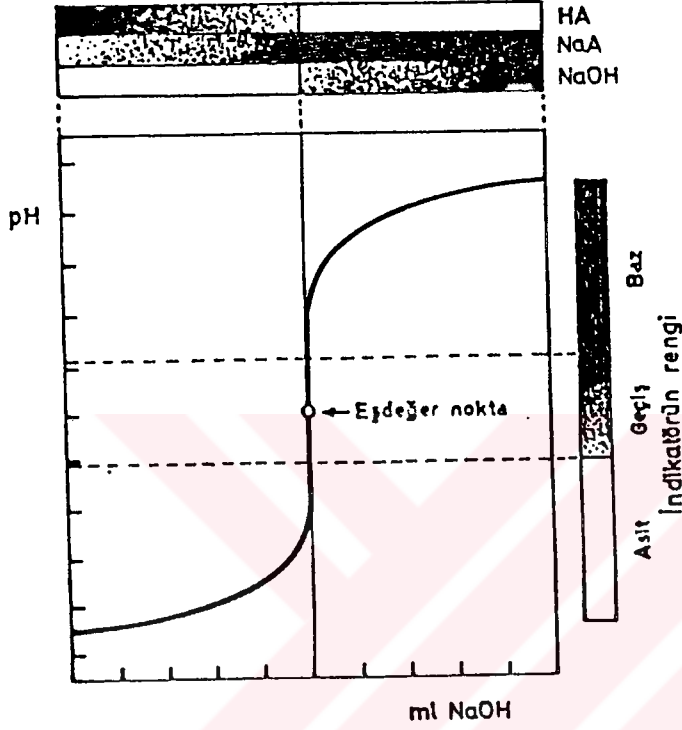
çözeltiye prensip olarak reaktif, dönüm noktasından önce fazla fazla ilave edilir ve dönüm noktasına doğru reaktif ilavesi azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı, her reaktif ilavesinden sonra ölçülen potansiyel veya pH'de ki değişme miktarından anlaşılabilir. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için titrasyona dönüm noktasının ötesinde de bir süre devam edilir. Çöktürme reaksiyonlarında denge yavaş kurulduğundan, çökelek iyice karıştırılır ve bir süre bekledikten sonra ölçüm yapılır. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa dayansın, reaktif özellikle dönüm noktası yakınında azar azar ilave edilir ve ölçümler bir kaç defa tekrarlanır. Reaktifin her ilavesinden sonra ölçülen potansiyel farklarının veya pH değerlerinin ilave edilen reaktifin ml değerlerine karşı grafiği çizilirse S şeklinde bir titrasyon eğrisi elde edilir.



Şekil 2.1. Bir titrasyon eğrisi ve dönüm noktası tayini

2.6.1.1 Dönüm Noktası (Eşdeğer Nokta) Tayini

Potansiyometrik titrasyonlarda titrasyon eğrisini görebilmek için titre edilen çözeltinin konsantrasyonu 10^{-5} molardan daha seyreltik olmamasına dikkat edilmelidir [16].



Şekil.2.2. Kuvvetli bir asidin (HA) standart NaOH çözeltisi ile titrasyonuna ait titrasyon eğrisi [14].

Titrasyon, potansiyel farkı veya pH ölçülerek yapıldığına göre grafiğimiz ya pH – ml yada E(volt) – ml grafikleri olacaktır. Eşdeğerlik noktası (dönüm noktası) tayin metotları pH veya potansiyel farkları ölçümlerine göre değişmez. Her iki ölçüm sonuçlarına da aynı yöntemler uygulanabilir. Konu anlatım kolaylığı açısından burada sadece potansiyel farkı ölçümlerine göre anlatılmıştır.

Potansiyometrik çalışmalarda dönüm noktası tayini yöntemleri şöyle özetlenebilir.

1. E(volt)–ml grafiği
 - Tanjant Yöntemi
 - Çember Yöntemi
2. ($\Delta E / \Delta V$)–ml grafiği

3. $(\Delta E^2/\Delta V^2)$ – ml grafiği

Bu yöntemleri aşağıda verilen bir örnek üzerinde açıklamaya çalışalım. 0.1N gümüş nitratla bir klorür numunesi tayininde, dönüm noktası yakınında Tablo.2.2. deki değerler elde edildiğine göre titrasyonun eşdeğerlik noktası (dönüm noktası) çeşitli metotlarla tayini şöyle yapılır. Önce sarf edilen ml sayısına karşılık okunan E(volt)–ml grafiği çizilir. şekil.2.1. S şeklindeki eğrinin dik olarak yükselen kısmının tam ortası saptanır. Saptanan bu noktadan apsis eksenine indirilen

Tablo.2.2. 0.1 N AgNO₃ ile Cl⁻ titrasyonu

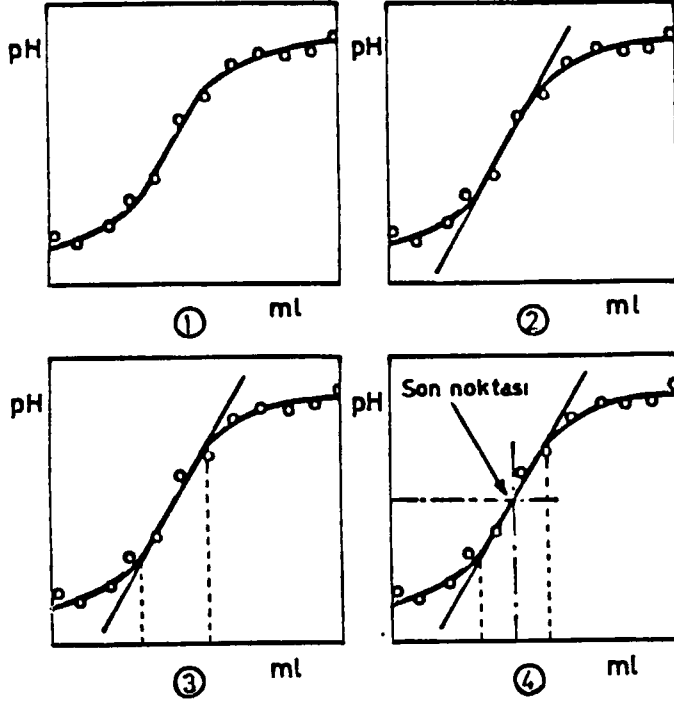
AgNO ₃ (ml)	E(SKE)V (V)	($\Delta E / \Delta V$)	$\Delta E^2 / \Delta V^2$
23	0,138	0,016	
23,5	0,146	0,05	
23,8	0,161	0,065	
24	0,174	0,09	
24,1	0,183	0,11	(+) 0,02
24,2	0,194	0,39	(+) 0,28
24,3	0,233	0,83	(+)0,44
24,4	0,316	0,24	(-)0,59
24,5	0,34	0,11	(-)0,13
24,6	0,351	0,07	(-)0,040
24,7	0,358	0,05	
25	0,373	0,024	
25,5	0,385		

dikmenin bu ekseni kestiği nokta titrasyon için sarf edilen 0.1N AgNO₃ hacmini verir. Bu şekil.2.1. deki grafikten de görüleceği gibi 22.45 ml'dir. Aynı değişim şekil.2.1.B de türev esasına [$(\Delta E / \Delta V)$ –ml] göre çizilmiştir. Bu metot da ortama ilave edilen reaktifin birim hacmi başına potansiyel değişmeleri ($\Delta E / \Delta V$) ordinat eksenine, reaktifin ortalama ml sayılarında apsis eksenine yerleştirilir. Genel olarak saptanan noktaların ekstrapolasyonundan bulunan sonuç maksimum AgNO₃'in sarfiyatını verir. Ancak, böyle bir maksimum bulunmasında bir takım hatalar meydana gelebilir. Çünkü, maksimum noktası ekstrapolasyonun nasıl yapıldığına bağlıdır.

Birinci yonteme göre dönüm noktasının bulunmasında, eğrinin eşdeğerlik noktası etrafında simetrik olması esas alınır. Ancak, her titrasyonda da bu esasa rastlanmaz.

pH'nin hacimle değişmesinin ikinci türevi alınarak $(\Delta E^2/\Delta V^2)$ -ml grafiği çizilmek suretiyle de dönüm noktası bulunabilir. Böyle bir grafikte $(\Delta E^2/\Delta V^2)$ değerinin sıfır olduğu nokta eşdeğerlik noktası olarak alınır Şekil 2.1.C. Bu grafiğe esas olan değerler tablo 2.2.'nin dördüncü sütununda verilmiştir. Tabloda ki değerlerden de görüleceği gibi eşdeğerlik noktası 24.30 ml ile 24.4 ml arasında bir yerdedir. Őnk, bu noktalarda ikinci türev 0.44 ve -0.59 değerlerini almaktadır. Buna göre eşdeğerlik noktası, iki sarfiyatın ortalaması olan 24.35 ml olarak alınabilir [15].

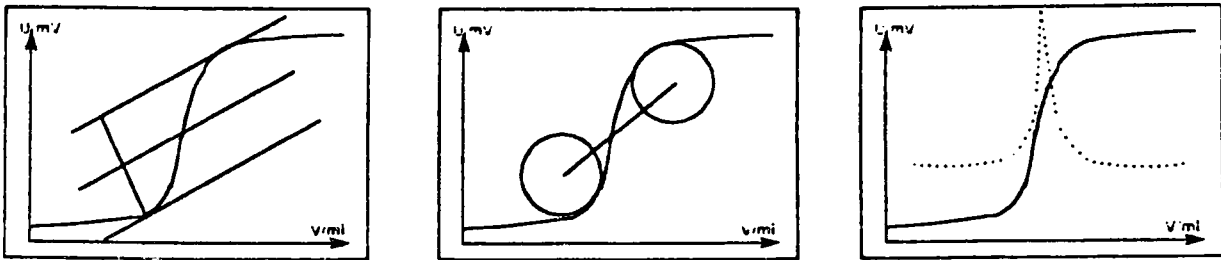
E(volt)-ml grafiğinden yararlanarak tanjant ve çember yöntemleri ile eşdeğerlik noktası tayin edilebilir. Tanjant yönteminde E (volt) değişimini gösteren eğrinin en dik teğeti çizilir ve bu teğet eğri ile belirli bir bölgede çakışır. Bu akışma titrasyon eğrisinin dönüm noktasına işaret eder. Bu yöntem Şekil 2.3 te özetlenmiştir.



Şekil 2.3: Titrasyon eğrisinden son noktasının (dönüm noktası) bulunması.

1. Deneysel noktalara göre en yakın eğri çizilir.
2. Eğrinin en dik teğeti çizilir.
3. Teğetin başlangıç ve son noktalarının ordinatları çizilir.
4. İki ordinatın orta noktasından son noktasının ordinatı çizilir. Son ordinatın eğriyi kestiği nokta son noktada (dönüm noktası) dir.

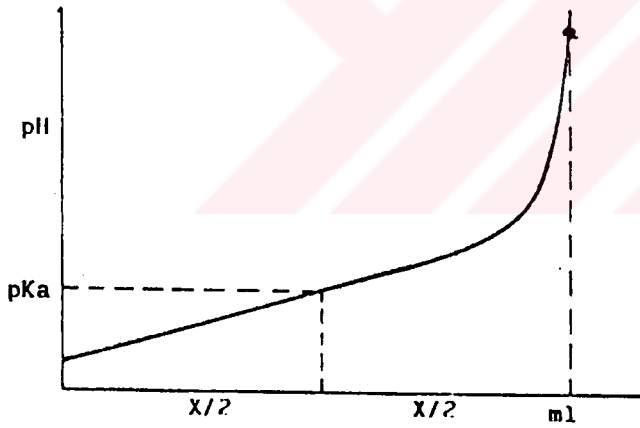
Yukarıda belirtilen yöntemle son noktanın belirlenmesi indikatörler yardımıyla belirlenenlere oranla çok daha duyarlıdır. Buna karşılık, ölçümlerin yapılması ve titrasyon eğrisinin çizilmesi zaman ve emek gerektirir [16]. Tanjant metodunun farklı bir uygulaması ve çember metodu [17] şekil 2.4 te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. a. Tanjant metodu b. çember metodu c. türev titrasyon eğrisi

Bu iki metot asimetrik eğrilerde isabetli sonuçlar verir. Tanjant metodunun farklı uygulamasında eğrinin büküm noktalarına paralel iki teğet çizilir. Bu iki teğetin tam ortasından üçüncü bir paralel doğru çizilir. Üçüncü doğrunun eğriyi kestiği nokta dönüm (eşdeğerlik) noktasıdır. Çember metodunda, eğrinin büküm noktalarına uygun büyüklükte iki çember çizilir. Çemberlerin merkezleri bir doğru ile birleştirilir. Doğrunun eğriyi kestiği nokta dönüm noktasıdır. Şekil 2.4 teki üçüncü şekil E(volt)-ml grafiği ile $(\Delta E/\Delta V)$ -ml grafiklerinin üst üste gösterilmiş halidir. $(\Delta E/\Delta V)$ -ml grafiğinin en büyük piki E(volt)-ml grafiğinin dönüm noktasının üstüne gelmektedir [15]. $(\Delta E/\Delta V)$ -ml grafiğinde ki en büyük pik, dönüm noktasında gözlenir çünkü ilave edilen birim sarfiyatlarda en büyük potansiyel değişimi dönüm noktası bölgesinde olmaktadır. Titrasyon için sarf edilen çözeltinin mililitre sayısının yarısından çizilen dikmenin pH eğrisini kestiği nokta söz konusu asidin iyonlaşma sabitinin pKa'sını verir Şekil 2.5. Çünkü, zayıf bir asit için,

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ yazılır. Yarı titrasyonda,}$$



Şekil 2.5. Potansiyometrik pKa tayini

$$[A^-] = [HA]$$

$$K_a = [H^+]$$

$$pK_a = pH$$

olur [17].

2.6.1.2. Potansiyometrik Yöntemde pH Ölçümleri

Bir ortamda bulunan hidrojen iyonu konsantrasyonunu tayin etmek için iki elektroda ihtiyaç vardır [10]. Bunlar

1. Hidrojen elektrot
2. Cam elektrot

tur. Kinhidron ve antimon elektrotları halen nadir olarak kullanılmaktadır.

2.6.1.3. Hidrojen Elektrotla pH Ölçümü

Cam elektrot yerine hidrojen elektrot kullanılsa da genel çalışmalar için tavsiye edilmez. Hidrojen elektrot daha zahmetlidir ve tayini yapılan maddenin hidrojenlenmesine bağlı olarak yanlış değerler verebilir. Hidrojen elektrotunun birinci derecede standart olarak kullanılmasından başka, çok zayıf asitlerin veya çok güçlü bazların özellikle pKa değeri 11 ve 11'in üstündeki maddelerin iyonizasyon sabitlerini tayinde kullanılmaktadır. pH 12–14 değerleri arasında cam elektrodu kusurlu değerler verir. Bir gümüş elektrod, kalomel elektroda nazaran daha çok tercih edilir.

Daha önce tanımlanan bir hidrojen elektrot ve kalomel elektrotla bir ortamda bulunan hidrojen iyonu aktivitesi ve dolayısıyla ortam pH'si tayin edilebilir. Ama bu yöntem pek kullanışlı ve pratik değildir. Çünkü, her ölçüm yapma da basıncı bir atmosfer olan hidrojeni temin etmek oldukça zor bir iştir. Ayrıca permanganat , demir-III, iyot gibi yükseltgenler hidrojeni yükseltgeyerek, krom-II, titan-II gibi indirgenler de platin katalizörü yanında hidrojen iyonunu indirgeyerek bir takım yanlışlıklara yol açarlar.

2.6.1.4 Cam Elektrotla pH Ölçümü

Hidrojen iyonu aktivitesi ve dolayısıyla pH en iyi cam elektrotla tayin edilir. Bir cam elektrot kolaylıkla temin edilebilir ve uzun süre kullanılabilir. Böyle bir

elektrotla kuvvetli yükseltgenler, kuvvetli indirgenler, gazlar (H_2S AsH_3 gibi) ve proteinler yanında pH ölçülebilir. Hatta jel halinde bulunan ortamın bile pH'si bu metot ile ölçülebilir.

Son zamanlarda geliştirilen mikro cam elektrotlarla damla mertebesindeki bir çözeltinin pH'sini ölçmek mümkündür.

Cam elektrot kullanılmasında şu noktalara dikkat edilmesi gerekir [15] :

1. Cam elektrodun çözeltilere daldırılıp ölçüm yapılan kısmına elle dokunulmamalıdır. Elektrot pisetten fişkırtılan saf suyla yıkanmalıdır.
2. Cam elektrot derişik sülfürik, nitrik asit ve derişik alkalilere daldırılmamalıdır. Ayrıca mutlak alkoller su çekici maddelerden de sakınılmalıdır.
3. Cam elektrot pH 10'un üstünde olan çözeltilere daldırılmamalıdır.
4. Konsantrasyonu 0,1 moların üstünde olan asit çözeltilerinin pH'si ölçülmez. Çünkü olduğundan daha fazla çıkar.
5. pH metre tampon çözeltilere karşı sık sık ayarlandığından, tampon çözeltinin çok iyi korunması gerekir.
6. Nötrale yakın çözeltilerin pH'sinin ölçülmesinde de dikkatli olmak gerekir. Çünkü, böyle çözeltilerde denge oldukça geç kurulur.
7. Cam elektrot uzun süre açıkta bırakılıp kurutulmamalıdır. Kurumuş bir elektrot kullanılmadan önce uzunca bir süre saf suya daldırılmalı ve su zaman zaman değiştirilmelidir. En iyisi elektrot kullanılmadığı zamanlarda 3 molar KCl ortamında muhafaza edilmelidir.

2.6.2. Spektroskopik Yöntem

Spektroskopik yöntem ile iyonizasyon sabitlerinin tayini potansiyometrik yöntemle göre daha fazla zaman alıcıdır. Fakat, bir maddenin çözünürlüğü potansiyometrik yöntemle tayin edilemeyecek kadar az ise veya maddenin pKa değeri 1,5'ten küçük veya 11'den büyük ise bu gibi durumlarda spektroskopik yöntem en ideal yoldur [12].

Organik maddelerin spektroskopik analizi, absorplanan ışımının frekansının ve şiddetinin ölçülmesinden ibarettir. Absorpsiyon spektrumlarının kaydedilmesi için kullanılan cihazlara spektrofotometre kısaca spektrometre denir. Tek veya çift ışıma (ışın) demetli olarak sınıflandırılabilir. Çift ışıma demetli cihazlarda, kaynaktan çıkan ışıma iki demete ayrılarak biri örnek çözeltinin bulunduğu hücreden, diğeri örneğin çözücüsünden geçirilir; sonra her ikisi, alıcıda toplanır ve toplam absorplama şiddetinden çözücünün absorplama şiddeti çıkarılarak örnek çözeltinin absorplama şiddeti kaydedilir. Böylece, ışıma kaynağından gelecek değişikliklerin etkisi yok edildiği gibi, örneğin analizi de bir işlem ile yapılmış olur.

2.6.2.1. Ultraviyole (Mor Ötesi)-Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole ışması, dalga boyu 10 - 400 nanometre olan ışımadır ve elektromagnetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesine uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesine mor ötesi denir. 400-800 nm arası görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Uzak mor ötesi bölgesinde hava da absorpsiyon yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbon dioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışmasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir. Diğeri taraftan 300 nm'nin altında cam da soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılır ve 200-300 nm bölgesine kuvars bölgesi de denir.

Görünür bölge elektromagnetik spektrumun 400–800 nm bölgesindedir. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar, serbest radikaller içeren bileşikler ve aşırı konjügasyon bulunan bileşikler, örneğin boyarmaddeler bu bölgede soğurma yaparlar. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışmasını absorplarlar, bununla beraber bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışıma yaptıklarından sadece 200 nm'den yukarıda absorpsiyon yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır [18].

2.6.2.2. Ultraviyole Spektrumu Alma Tekniği

Ultraviyole analizi için, çoğunlukla kuvars (silika) hücreler kullanılır. Mor ötesi ölçmelerinin duyarlılıkla yapılabilmesi için, bir çift hücrenin tamamen aynı oluşu, her birini saf çözücü veya örnek çözeltiyle doldurarak referans ve örnek bölmelerine yerleştirmek ve mor ötesi spektrumunu almakla denenir. Bu “fark spektrumu”nun örnek ve referans bölmeleri boş olduğu zamanki çizgiden sapması, “hücrelerin uyuşmazlığı”nı gösterir. Hücreler, bir defa böyle kalibre edilirse, her defasında örnek için aynı hücre kullanılmalıdır.

Kullanılan hücrelerin optik yüzeylerinin korunmasına çok özen gösterilmelidir. El değmemeli ve silmek için mercek temizliğinde kullanılan kağıtlar kullanılmalı, kağıt mendil kullanmaktan sakınılmalıdır. Hücrelerin doldurulması ve boşaltılması bir pipet yardımı ile yapılmalı ve hücreler hiçbir zaman içindekiler dökülerek boşaltılmamalıdır. Silika hücreler, derişik alkali ve bikromat çözeltisine daldırılarak temizlenemez, çünkü bu maddeler silikanın yapısına girerek sonraki çalışmalarda safsızlık oluştururlar. Kullandıktan sonra hücrelerin su veya etanol ile çalkalanması temizlik için yeterlidir veya deterjan çözeltisine daldırılan pamuklu çubuklar kullanılır. Yüzeyleri çizilmiş veya kazınmış hücreler kullanılmamalıdır.

Ultraviyole analizleri için kullanılacak bir çözücünün, spektrumu alınacak bileşik ile aynı bölgede absorpsiyon yapmaması gerekir. Çift ışına demetli spektrofotometreler, örnek çözeltinin absorpsiyonundan saf çözücünün absorpsiyonunu çıkararak örneğin absorpsiyonunu kaydederler. Görünür bölgede (400–700 nm) renksiz herhangi bir çözücü kullanılabilir. Ultraviyole analizleri için en çok kullanılan çözücüler, %95’lik etanol, su, eter, hekzan (veya diğer alkanlar), asetonitril ve kloroformdur. %95’lik etanol, mutlak etanole tercih edilir çünkü mutlak etanol eser miktarda benzen içerebilir. Spektrumun ince yapısı görülmek istenirse hekzan veya diğer alkanlar kullanılır. En iyisi “spektroskopik saflıkta” çözücü kullanmaktır. Mor ötesi analizlerinde, örneğin çözücüyle reaksiyona girmemesine dikkat edilmesi gerekir.

Ultraviyole spektroskopide kullanılabilen tampon çözeltiler cam kaplar içinde, destile su kullanarak hazırlanıp 0,1 molarlık konsantrasyonlarda uygun bir şekilde depo edilir. Kullanım sırasında bu çözeltiler 0,01 molara seyreltilir ve 1N'lik KOH veya HCl'yi kullanarak istenilen pH ayarlanması yapılır. Her bir spektroskopik ölçüm için 100 ml'lik bir 0,01 M tampon çözeltisi hazır bulundurulmalıdır. Tampon olarak kullanılacak maddelerin çalışma ortamı içinde büyük bir absorpsiyon yapmadıklarından emin olunmalıdır. Hiçbir çözelti polietilen kaplarda depolanmamalıdır. Çünkü bunlar optik olarak absorpsiyon yapan yumuşatıcılar meydana getirirler. Ardıl iki tamponun kapasite değerleri arasında düşen bir pH'de çalışılıyorken, çözelti konsantrasyonu tamponların her ikisine göre 0,01 M olacak şekilde yapılmalıdır. Örneğin, asetik asit ve potasyum dihidrojen fosfattan oluşmuş bir karışım (her bir bileşen içindeki konsantrasyon 0,01 M), 5,4-6,5 değerleri arasında iyi bir tampon oluşturur. Etkili bir şekilde tamponlama yoluyla 1,5 birimlik bir aralık kapatılmış olur.

Çözeltilerin optik absorpsiyonu, küçükte olsa, ihmal edilemez ve 300 nm'nin altında çözeltilerin çoğu oldukça güçlü absorpsiyon yaparlar. Bu yüzden her iki optik hücrede bulunan sulu çözeltilere karşılık tamponların benzer oranlarının kesin bir şekilde alınması önemlidir. Örneğin, numunenin ilk seyreltilmesi 98 kısım tampon ve 2 kısım sulu stok çözelti içeriyorsa, karşılaştırma hücresi de aynı şekilde 98:2 oranını içermelidir.

Çözeltilerin absorpsiyonu pH ile değişir. Bu yüzden örnek ve şahit her iki optik hücrelerin içindeki çözeltilerin pH'leri 0,03 birim hassasiyetinde belirlenmelidir. pH'si 13 olan çözeltilerin kuvars hücreler içinde yarım saatten fazla durdurulması tavsiye edilmez [19]

Örnek maddenin stok çözeltisinin hazırlanmasında, çözünürlük olduğu sürece ve molar ekstinksiyon katsayısı düşük değilse, bir stok çözelti için uygun konsantrasyon 5×10^{-4} M'dır. Çözünmeyi kolaylaştırmak için, asidik bir bileşik

2.6.2.3. Ultraviyole Spektroskopi Yöntemiyle İyonizasyon Sabiti Tayini

İyonizasyon sabitlerinin tayini, dengede bulunan türlerin oldukça farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmaları prensibine dayanır [12]. Organik asit ve bazlar ortamın pH'sine bağlı olarak absorpsiyon spektrumları verirler. HA bir organik asit olduğuna göre çözeltisinde



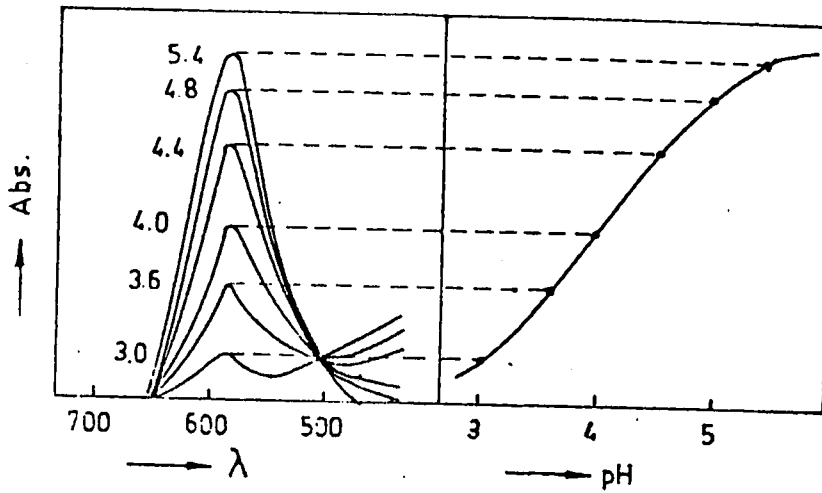
dengesi kurulur. Bu dengeden de

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] \quad (2.18)$$

eşitliği yazılır. Eşitliğin her iki tarafının eksi logaritması alınırsa;

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log [\text{HA}] / [\text{A}^-] \quad (2.19)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemde pH, [HA] ve [A⁻] bilirse, pKa dolayısıyla Ka değeri hesaplanabilir. Ancak, bu hesaplama üç bilinmeyeni ayrı ayrı tayin etmeden de yapılabilir. Yukarıda verilen (2.19) denklemde [HA] = [A⁻] olduğunda, pKa = pH olur. Bundan yararlanılarak asitlik sabitinin değeri (Ka) bulunur. Bunun için absorpsiyonun pH ile değişmesinden yararlanılır [15]. Her hangi bir bileşiğin pH'ye bağlı olarak verdiği spektrumlar ve bu spektrumlardan yararlanılarak çizilen pH-absorpsiyon grafiği şekil 2.6. te verilmiştir.



Şekil 2.6. Bir maddenin farklı pH değerlerindeki spektrumları ve bu spektrumlardan pH-konsantrasyon grafiği çizilmesi ve pKa değerinin hesaplanması

Şekilden de görüldüğü gibi pH-absorpsiyon grafiği S şeklindedir (bir sigmoiddır). Bu sigmoid dalgasının orta noktasında $[HA] = [A^-]$ dır. Sigmoidin orta noktasını bulabilmek için sigmoidin en düşük ve en yüksek absorpsiyonlarının belirlenmesi gerekir. Bu da pH ile absorpsiyonun artık değişmemesinden anlaşılır. Şekilde $pH=2,2$ ve $2,6$ 'da aynı ve en düşük, $pH=5.4$ ve 5.8 'de aynı ve en yüksektir. Bundan yararlanarak pK_a bulunur. Şöyle ki, absorpsiyonun en küçük ve en yüksek değerleri arası bulunur. Bunun orta noktasından pH eksenine bir paralel çizilir. Bu doğrunun sigmoid eğrisini kestiği noktadan pH eksenine bir dikme indirilir. Dikmenin pH ekseninde gösterdiği değer pK_a 'ya eşit olur. Çünkü absorpsiyonun yarısında $[HA] = [A^-]$ dır ve $\log [HA] / [A^-] = 0$ olur [20].

Verilen örnekte işlemler maddenin anyonu üzerinde ve 590 nm 'de yapılmıştır. Bu çalışma, maddenin molekülünün absorplandığı dalga boyunda da yapılabilirdi. Şekilde verilen sigmoidin denklemi şöyle bulunur. Maddenin başlangıç konsantrasyonu (toplam konsantrasyonu)

$C = [HA] + [A^-]$ dır. Buna göre;

$K_a = [H^+][A^-] / C - [A^-]$ buradan

$[H^+] = K_a (C - [A^-]) / [A^-]$ yazılabilir. Ayrıca

$A = \epsilon l [A^-]$ olduğundan

$[H^+] = K_a (\epsilon l C / A - 1)$

$pH = pK_a - \log (\epsilon l C / A - 1)$

elde edilir. Eşitlik pH ile konsantrasyonun değişmesini ifade eder. $[A^-]$ türünün absorpsiyonunun en yüksek olduğu pH'de

$[HA] = [A^-]$

alınabilir. Bundan yararlanılarak

$A = \epsilon l [A^-] = \epsilon l C$

yazılır ve molar ekstinksiyon katsayısı (ϵ) hesaplanır. Herhangi bir absorpsiyon değerinin $\epsilon l C / 2$ eşit olduğu andaki pH'de pK_a 'ya eşit olur [12].

Spektrofotometrik yöntemle pKa tayininde kullanılan bir başka yöntemde de seçilen bir dalga boyundaki $\log[(A-A_{\min})/(A_{\max}-A)]$ değerleri karşılık gelen pH değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafikten elde edilen eğrinin apsis eksenini kestiği yer direkt olarak pKa değerini verir [21].

2.6.2.4. İki İyonik Türün Spektrumlarının Araştırılması

Eğer numune bir asit ise, birisi anyonun diğeri molekülün iki spektrum gereklidir. Numunenin stok çözeltisi 0,01 N HCl ve 0,01 N KOH içinde 10^{-4} M'a seyreltilir (sırayla pH 2 ve 12). Asit içinde elde edilen spektrum nötral moleküle aittir ve diğeri de anyona aittir. Alınan bu iki spektrumdan eğer birinin saf olmayan bir spektrum olup olmadığını anlayabilmek için numune 0,1 N HCl ve 0,1 N KOH içinde (pH=1 ve pH=13'te) incelenir. Eğer herhangi bir pikin absorpsiyonunda %1'den daha büyük bir değişiklik yoksa, iki tür izole edilmiş olarak düşünülebilir. Eğer bir değişiklik varsa, nötrallikten bir pH birimlik ileride ölçümler yine tekrarlanmalıdır. Aşağıdaki düzensizliklerin olabileceği göz ardı edilmemelidir

Nadir de olsa, her iki tür aynı spektruma sahip olabilirler. Numune, asit veya alkali etkisiyle bozunabilir. Absorpsiyonda belli bir zaman içinde meydana gelecek değişiklik not edilmelidir. Böyle bir durum olduğu saptanırsa, parçalanmış türleri nötrallığe yakın izole etmek için girişimde bulunulmalıdır.

Örnek madde (numune) birden fazla iyonlaşmış gruba sahip olabilir. Asit sabiti tayininin bu aşamasında doğruluk (hassasiyet), önceden seçilen bir pH'de bir türün spektrumunun kaydedilmesi sırasında öteki bir türün miktarı %1'den daha fazla alınmamasını gerektirir. Önce yaklaşık pKa bulunur. Yukarıda anlatılan şartların olup olmadığına bakılır eğer bu şartlar görülmemişse, tayin tekrarlanmalıdır. Böylece, bir asit için anyonik türler pKa değerinin üstünde, iki pH biriminden daha az olmayacak şekilde bir değerde tayin edilmelidir.

Eğer numune bir baz ise, uygulanacak prosedür aynen asit numunede olduğu gibidir. Asit içinde elde edilen spektrum katyona, alkali içinde elde edilen spektrum ise moleküle aittir [12].

2.6.2.5. pKa'nın Gerçek Değerinin Tayini

pKa'nın gerçek değerleri aşağıda verilen denklemlerden uygun biri kullanılarak hesaplanabilir.

$$pK_a = pH + \log (A_1 - A) / (A - A_M) \quad (2.20)$$

$$pK_a = pH + \log(A - A_M) / (A_1 - A) \quad (2.21)$$

Burada A_M moleküler türlere ait absorban, A_1 iyonlaşmış türlere ait absorban, A ise her hangi bir pH değerindeki absorbanıdır. Kabaca hesaplanan pK değerini esas alarak, pK+0, pK+0,2, pK+0,4, pK+0,6, pK-0,2, pK-0,4 ve pK-0,6 birim aralıklarına karşılık gelecek şekilde yedi adet tampon çözelti hazırlanır. Sonra bu ortamlarda alınan spektrumların ölçülmesinden yedi adet pKa değeri elde edilir. Bu yedi değerlerin ortalaması bulunur. Yayılma $\pm 0,06$ birim kadar olmalıdır. Eğer yayılma bu değerden daha geniş ise, bütün ölçümler tekrarlanmalıdır (pKa 0'ın altındaki değerlerde çalışıldığı zaman büyük bir yayılmaya, örneğin ± 0.1 izin verilebilir.)

Pratikleri ile birlikte yukarıda tanımlanan operasyonların bütün serileri bir çalışma günü içinde tamamlanabilir. Eğer ön deneme ölçümleri için kaydedicili bir spektrofotometre kullanılırsa bu zaman kısalmalıdır [12].

2.6.2.6. Kesinlik, Doğruluk ve Aktivite Düzeltmeleri

Spektrofotometrik yöntem, dikkatli bir çalışma ile, kesinliği yüksek olan sonuçlar verir. pH'deki 1.5 birimlik farklarla hazırlanan yedi değerden oluşan set ortalama sonuç ± 0.06 arasında olmadığı sürece iptal edilmelidir, pratik çalışmalarda bu aralık (± 0.06) daraltılabilir. Kesinlik, kapaklı kaplar (hücreler)

yerine daha pahalı alan şilifli kaplar (hücreler) kullanılarak arttırılabilir. Böylece buharlaşma ve CO₂ girişi minimuma indirilir.

Eğer hücrenin etrafı sıcaklık kontrolü amacıyla özel bir şekilde sarılmışsa diğer başka yöntemlerle karşılaştırma yapılabilecek düzeyde yüksek doğrulukta sonuçlar elde edilebilir.

Sıcaklıktaki küçük değişiklikler nedeniyle pKa'daki değişme, bazların, fenollerin, hidroksil iyonu ve borat gibi tamponların bir özelliğidir.

Spektrofotometrik yöntemde hidrojen iyonları veya hidroksil iyonları için herhangi bir düzeltme gerekmez, çünkü gerçek konsantrasyonların direk optik ölçümleri sayesinde stokiyometrik konsantrasyonlar korunur. Spektrofotometrik yöntemle elde edilen pKa değerlerinin termodinamik (değerler) olduğu farz edilebilir. Çünkü çok büyük seyreltmelerde ortamda numune mevcut olur. Bu durum kesinlikle tampon tuzlarının ortamda bulunması nedeniyle değildir [12].

2.6.2.7. Spektroskopik Yöntemde Başlıca Hata Kaynakları

En genel hata, daha hızlı bir yöntem olan potansiyometrik yöntem ile çalışma yapılabileceği bir durumda spektrofotometrik yöntemin kullanılmasıdır. Spektroskopik yöntemin uygulamasında ise doğrudan sapma genellikle şu nedenlerdendir [12].

1. Tamponların çözeltileri, bunların pH'lerinin ölçüldüğü sıcaklıktan farklı bir sıcaklıkta spektrofotometrik yöntemde kullanılırlar.
2. Şahit (kör deneme) hücrelerinin içinde bulunan çözücü numune olarak kullanılan maddeyle aynı bileşimde değildir
3. Dalga boyu düğmesi ölçüm işlemi sırasında yeniden kurulur (reset edilir)
4. İki spektrofotometrik hücre eşleşmiş bir çift değildir

BÖLÜM III

DENEYSEL KISIM

3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

HCl (d:1.19 %37)	MERCK
LiCl	MERCK
Methanol (d: 0.79 %99.5)	MERCK
Asetik Asid (d:1.05 %100)	MERCK
KOH	MERCK
H ₃ BO ₃	MERCK
H ₃ PO ₄ (d:1.71 %85)	MERCK
CaCO ₃	MERCK
Metil Oranj	MERCK
Metil Red	MERCK
KMnO ₄	MERCK
NaCrO ₄	MERCK
K ₂ Cr ₂ O ₇	MERCK
H ₂ SO ₄	MERCK
KCl (3 mol/L)	METROHM
Tampon Çözelti	
pH 4.00 Bifitalat	METROHM
pH 7.00 Fosfat	METROHM

3.2. Kullanılan Cihazlar

SHIMADZU UV-1601	UV-Visible	SPEKTROFOTOMETRE
SCHOTT –PH METER	CG841	pH METRE
SCHOTT-GERATE	N2042 A	CAM ELEKTROT
SARTORIUS A200 S	(0.0001 g)	TERAZİ
ELEKTRO-MAG		ISITICI
EPSON LX-300	PRINTER	YAZICI
FISTREEM-CALYPSO		SU ARITMA CİHAZI
METROHM 744		pH METRE
METROHM 6.1110.100	Pt1000/B/2	ISI SENSÖRÜ
METROHM 6.0204.100		CAM ELEKTROT
EPPENDORF		TİTRATÖR (Çok Uçlu)
NEL FN500		ETÜV

3.3. Çalışmada Kullanılan Cihazların kalibrasyonu

SARTORIUS A200 S (0.0001 g)

0.0001 g hassasiyetle tartım yapabilen cihaz kullanımdan önce her seferinde iç kalibrasyonla kalibre edilmiştir.

METROHM 744 pH METRE

Her deney öncesinde Metrohm pH 4.00 (bifitalat) pH 7.00 (fosfat) ($\cong 0,02$ 25°C) tampon çözeltileri ile kalibre edilmiştir.

CAM MALZEMELER (balon joje, pipet vb.) Eppendorf marka çok uçlu mikro pipet ile 0.001 ml hassasiyetinde kalibre edilmiştir.

3.4. Destile Su

Bir destile su Fistreem-Calypso arıtma cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Bir destile suyun sodyum hidroksitli permanganat çözeltisi üzerinden ve sonra fosforik asitli soyum kromat çözeltisi üzerinden destile edilmesi ile üç destile su elde edilmiştir[22]. Elde edilen su pyrex cam kaplarda depo edilmiştir.

3.5. Çözücü Sistemi

Çalıştığımız kumarin türevlerinin destillenmiş metanol ortamında çok iyi çözüldükleri görülmüştür. Yapılan ön incelemelerden bu bileşiklerin hacimce 1:9 (metanol:su) oranında çalışma çözeltilerinin hazırlanabileceği anlaşılmıştır. Bu orandan daha fazla su ilavelerinde çözeltilerde bulanmalar gözlenmiştir.

3.6. Tampon Sistemi

Spektrofotometrik yöntemlerde çalışma çözeltilerimizin tamponlanması işlemi pH 3-11 aralığında Britton-Robinson tamponu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Britton-Robinson tampon sisteminin bileşenleri fosforik asit, asetik asit ve borik asit olup her birinin konsantrasyonu 0.04 molardır [23]. Bu bileşenlerden fosforik asidin çalışmalarımızda pH 8 ve yukarısı bölgelerde ortamda bulunan LiCl ile Li₃PO₄ çökmesine neden olduğu görülmüştür. Bu durumun önüne geçmek için tampon sistemi kendi çalışmalarımıza göre şu şekilde düzenlenmiştir. pH 3-8 aralığında tampon sistemi borik asit bileşeni, pH 9-11 aralığında ise asetik asit ve fosforik asit bileşenleri çıkarılarak kullanılmıştır. pH 1-2 ve pH 12-13 bölgelerine ait tampon çözeltileri ise sırasıyla 0.1M, 0.01M HCl ve 0.1M, 0.01M KOH çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışılan tüm tampon ortamlarının iyonik şiddeti 0.1 M LiCl ile sabitlenmiştir.

3.7. Cam Eşyaların Temizliği ve Kimyasal Maddeler

Cam malzemelerin temizliğinde kromik asit çözeltisi kullanılmıştır. Tüm cam malzemeler en az bir gün kromik asit çözeltisinde bekletilmişlerdir. Kullanılmadan önce sırasıyla çeşme suyu, bir ve üç destile su ile yıkanmış ve son olarak da metanol ile çalkalanmıştır.

Kromik asid çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır. Büyük bir beher içine bir miktar K₂Cr₂O₇ alınmış, çözünebildiği minimum suda çözülmüştür. Sonra bunun üzerine uygun miktarda teknik derişik H₂SO₄ ilave edilmiştir.

3.9. Çalışmada Kullanılan Kumarin Türevleri

Bu çalışmamızın konusunu oluşturan kumarin türevleri, Prof.Dr.Mustafa BULUT tarafından Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında sentezlenmiştir. Sentezlerle ilgili ayrıntılar bölüm 3.11.1 ,3.11.2 ve 3.11.3 te verilmiştir.

3.9.1. Çalışma Çözeltilerinin Hazırlanması

Spektrofotometrik yöntemde tampon çözeltileri önemli bir yer tutmaktadır. Her bir pH aralığı için tek tek tampon çözelti hazırlamak gerekmektedir. Kendi çalışma koşullarımıza göre hazırlanan tampon çözeltiler aşağıda özetlendiği gibi hazırlanmıştır.

pH 1 tampon çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır. Önce 0.1 M 50 ml HCl stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 0.44 ml derişik HCl ve iyonik şiddet düzeltmesi için (0.1 M) 0.246 g LiCl alınıp 50 ml suda çözülmüştür. Bu tampon çözeltisinin pH'si ölçülmüş, pH 1.00 (± 0.03) den sapma var ise uygun konsantrasyondaki HCl ve KOH çözeltileri ile ayarlama yapılarak ± 0.03 birim hassasiyetinde pH=1.00'e yaklaştırılmıştır. Bu işlemden sonra, şahit (kör) çözeltisinin hazırlanması için kalibre edilmiş olan balon jojoye önce 2ml destile metanol konulup üzeri 15 ml işaret çizgisine kadar tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır. Bu işlemden hemen sonra örnek çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için balon jojeye önce 1 ml örnek çözeltisi ve ortamın metanol oranının şahit çözelti ile aynı olması için 1ml destile metanol konulup üzeri 15 ml işaret çizgisine kadar tampon çözeltisi ile tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerde metanol oranı %13 tür.

pH 2 tampon çözeltisini hazırlamak için önce 0.01 M 50 ml HCl stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözeltisinden 5 ml alınıp üzerine 0.246 g LiCl ilave edilip 50 ml ye tamamlanmıştır. pH-metre ile çözeltinin pH 2.00 (± 0.03) olup olmadığı kontrol edilmiş gerekiyorsa uygun konsantrasyonlardaki HCl ve KOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. pH 2 için çalışma çözeltilerinin hazırlanması pH 1 de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

pH 3-8 aralığındaki tampon çözeltiler için bölüm 3.6. da belirtildiği gibi borik asit bileşeni olmayan Britton-Robinson tampon sistemi kullanılmıştır. Bu pH aralığı için tampon çözeltileri şöyle hazırlanmıştır. 0.68 ml der. CH_3COOH + 0.78 ml der. H_3PO_4 +1.23 g LiCl maddeleri alınıp 250 ml su içinde çözülmüşlerdir. Bu stok çözeltinin doğal pH'si 2 civarındadır. Bu çözelti pH'si KOH ile 3.00 (± 0.03) yapılmıştır. Çalışma çözeltisi pH 1 için anlatıldığı gibi bu pH içinde yapılmıştır. Aynı işlemler pH 4.00 – 5.00 – 6.00 – 7.00 – 8.00 içinde tekrarlanmıştır.

pH 9-11 aralığındaki tampon çözeltiler için ise bölüm 3.6. da belirtildiği gibi asetik asit ve fosforik asit bileşeni çıkarılmış Britton-Robinson tampon sistemi kullanılmıştır. Bu aralıktaki tampon çözeltiler için 0.285 g H_3BO_3 + 0,492 g LiCl alınmış 100 ml su içinde çözülmüştür. Bu aralıktaki işlemler de yukarıda anlatıldığı gibi yapılmış ve çalışma çözeltileri hazırlanmıştır.

pH 12-13 tampon çözeltileri için öncelikle 0.1 N 50 ml stok KOH çözeltileri hazırlanmıştır. pH 13 için 0.45 g KOH ve 0.246 g LiCl alınıp 50 ml içinde çözülmüştür. pH 12 için 0.1 N 50 ml stok KOH çözeltisinden 5 ml alınıp üzerine 0.246 g LiCl ilave edilmiş ve 50 ml ye tamamlanmıştır. pH 1 de anlatılan işlemler tekrarlanmıştır.

3.10. Deneysel Çalışmalar

3.10.1. Potansiyometrik Çalışmalar

Potansiyometrik tüm çalışmalar Metrohm 744 dijital pH-metre kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar bileşiklerin çözünürlük durumları göz önüne alınarak, direkt destile metanol ortamında yapılmışlardır. Bu nedenle pH-metre, çalışma ortamının aynısı bir ortamda uygun iki tamponla kalibre edilmişlerdir. Bu tamponlar pH 5 (okzalik asit + lityum metilat) ve pH 8 (salisilik asit + lityum metilat) olup ayrıntılı bilgi literatür [23] te verilmiştir.

Çalışma bileşiklerimizin titrasyonunda sulu ortamda hazırlanan KOH çözeltileri kullanılmıştır. KOH çözeltilerinin ayarı standart HCl çözeltileri ile

yapılmıştır. HCl çözeltisinin ayarı ise Na_2CO_3 ile yapılmıştır. Bu şekilde hazırlanan standart KOH çözeltileri ile kumarin türevlerinin titrasyonuna geçilmiştir. Titre edilen çözelti olarak, çalışma bileşiklerimiz metanol ortamında hazırlanmış 0.001 N stok çözeltilerinden 10 ml alınmıştır. Çalışma ortamının iyonik şiddeti spektrofotometrik çalışmalarda olduğu gibi 0.1M LiCl ile sabitlenmiştir. Titrasyonlar 0.01M potasyum hidroksit her ilavesinden sonra pH ölçülerek yapılmıştır. Okunan bu değerler pH^* şeklinde düzeltilmiştir. İlaveler çok uçlu Eppendorf mikro pipet yardımıyla dönüm noktası bölgesinde 0.025 ml hacminde hassas olmayan bölgelerde ise 0.05 ml hassasiyetinde yapılmıştır. Titrasyonlar aynı çalışma günü içerisinde üç defa tekrarlanmıştır. Kullandığımız pH metre ısı sensörü içerdiği için okunan pH değerleri ortam sıcaklığından etkilenmemiştir. Deneylein hangi sıcaklıkta yapıldıkları kayıt edilmiştir.

Her titrasyona ait sarf edilen KOH sarfiyatlarına karşılık bulunan pH^* değerleri grafiğe geçirilerek dönüm noktaları tayin edilmiştir. Grafikten dönüm noktasına karşılık gelen potasyum hidroksit sarfiyatları belirlenmiştir. Belirlenen bu sarfiyatların yarısına karşılık gelen pH^* değeri saptanıp, pKa değeri olarak kabul edilmiştir [15].

3.10.2. Spektrofotometrik Çalışmalar

Spektroskopik deneyler bir çalışma gününün çoğunu hemen hemen hepsini aldığı için olası hataların telafi edilebilmesi amacıyla hazırlıklara erken başlanmıştır.

İlk olarak 3.9.1. bölümünde anlatıldığı gibi tampon çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlama işlemi bittikten hemen sonra şahit çözeltilerin ve örnek çözeltilerinin pH değerleri tek tek 0.03 birim hassasiyetinde kontrol edilmiştir. Gerekli düzeltmeler uygun konsantrasyondaki KOH ve HCl ile gerçekleştirilmiştir. Şahit çözeltilere elektrot aracılığıyla madde bulaşmasının önüne geçmek için örnek çözeltilerin pH ölçümleri, şahit çözeltilerin ölçümleri bitirildikten sonra yapılmıştır.

Bu işlemler bitirildikten hemen sonra spektroskopik ölçümlere geçilmiştir. Ölçümler sırasında şahit çözeltiler için hep aynı hücre kullanılmış ve örnek çözeltisi

bulaşmamasına özen gösterilmiştir. Her bir pH aralığına karşılık gelen absorpsiyon spektrumları kayıt edilmiştir. Bu spektrumlardan 550-190 nanometre aralığında 1 nm aralıklarla absorbans değerleri alınmıştır. Tüm ölçümler tek bir oturumda yapılmıştır. Her bir bileşiğe ilişkin çalışma üçer kez tekrarlanmıştır. Bu çalışmalardan tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiğinden daha fazla ölçümlere gerek duyulmamıştır.

Elde edilen verilerden faydalanılarak seçilen bir dalga boyunda absorpsiyon-pH grafiği çizilmiştir. Bölüm 2.6.2.3. te anlatıldığı şekilde pKa değeri saptanmıştır. Bu yöntemden elde edilen sonuçlardan II. ve III. kumarin türevlerimiz için ikinci pKa değerleri beklendiği halde görülememiştir. Bu nedenle ikinci bir spektroskopik yöntem kullanılmıştır. Bölüm 2.6.2.3. te anlatıldığı gibi bu yöntem pKa değerini direk olarak vermektedir. Bu yöntemden beklenen ikinci pKa değerleri hakkında yaklaşık bilgiler elde edilmiştir.

3.11. Deneysel Sonuçlar

Deneysel sonuçlar her bir kumarin türevi için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Önce bileşik hakkında genel bilgiler verilmiştir. Sonra potansiyometrik titrasyon sonuçları tablolastırılmış ve ilgili grafiği çizilmiştir. Dönüm noktasının daha net görülebilmesi için verilerin I.türevleri tabloda gösterilmiş ve buna ait grafik arkasından verilmiştir. Sonra aynı türevin spektroskopik sonuçlarını gösterir tablolar verilmiştir. Tablolarda verilen λ_{\max} ve λ_{\min} da ki absorbans değerlerinden yararlanılarak Abs-pH grafikleri çizilmiş ve sonrada bu grafik üzerinde uygulanan değerlendirme metotları gösterilmiştir. Bu metotlar I nolu kumarin türevi üzerinde gösterilmiş tekrarına gerek görülmemiştir. Bu grafiklerin ardından $\log[(A-A_{\min})/(A_{\max}-A)]$ formülü ile yorumlanmış absorbans değerlerinin pH ye karşı çizilen grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde maksimum ve minimum değerler için ayrı ayrı tekrarlanmıştır.

Anlatım kolaylığı için üzerinde çalıştığımız kumarin türevleri

7-Hidroksi-2(H)-1-benzopiran-2-on için I Nolu kumarin türevi

7,8-dihidroksi-4-metil-2(H)-1-benzopiran-2-on için II nolu kumarin türevi

6,7-Dihidroksi-4-metil-2(H)-1-benzopiran-2-on için III nolu kumarin türevi olarak belirtilmiştir.

3.11.1. I Nolu Kumarin Türevinin Deneysel Sonuçları

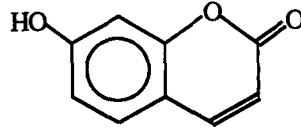
I nolu türevin genel özellikleri aşağıdaki şekilde verilmiştir.

Kimyasal Adı : 7-Hidroksi-2(H)-1-benzopiran-2-on

(7-Hydroxy-2(H)-1-benzopyran-2-one)

Kapalı Formülü : C₉H₆O₃

Yapısal Formülü :



Molekül Ağırlığı : 162 g

Çözünürlük : Metanol, etanol de tamamen.suda kısmen

Erime Noktası : 232 °C

Sentezlenmesi : Resorsinol (5.5 g, 50 mmol), d,l-malik asit (6.7 g, 50 mmol) ve HClO₄ (50 ml, 70%)'den oluşan karışım 90 °C de 4 saat boyunca ısıtılır. 100 ml buzlu suya dökülür, süzülür, su ile yıkanır. Ham ürün kurutulduktan sonra etanolden kristallendirilir. Spektroskopik veriler literatürdekilerle uyum içindedir.

IR : 3400, 1770, 1230, 1130, 830 cm⁻¹

¹H NMR (aseton-d₀) : 7.83(d,1H), 7.46(d,1H), 6.82(q,1H), 6.73(d,H), 6.14(d,1H)

[24]

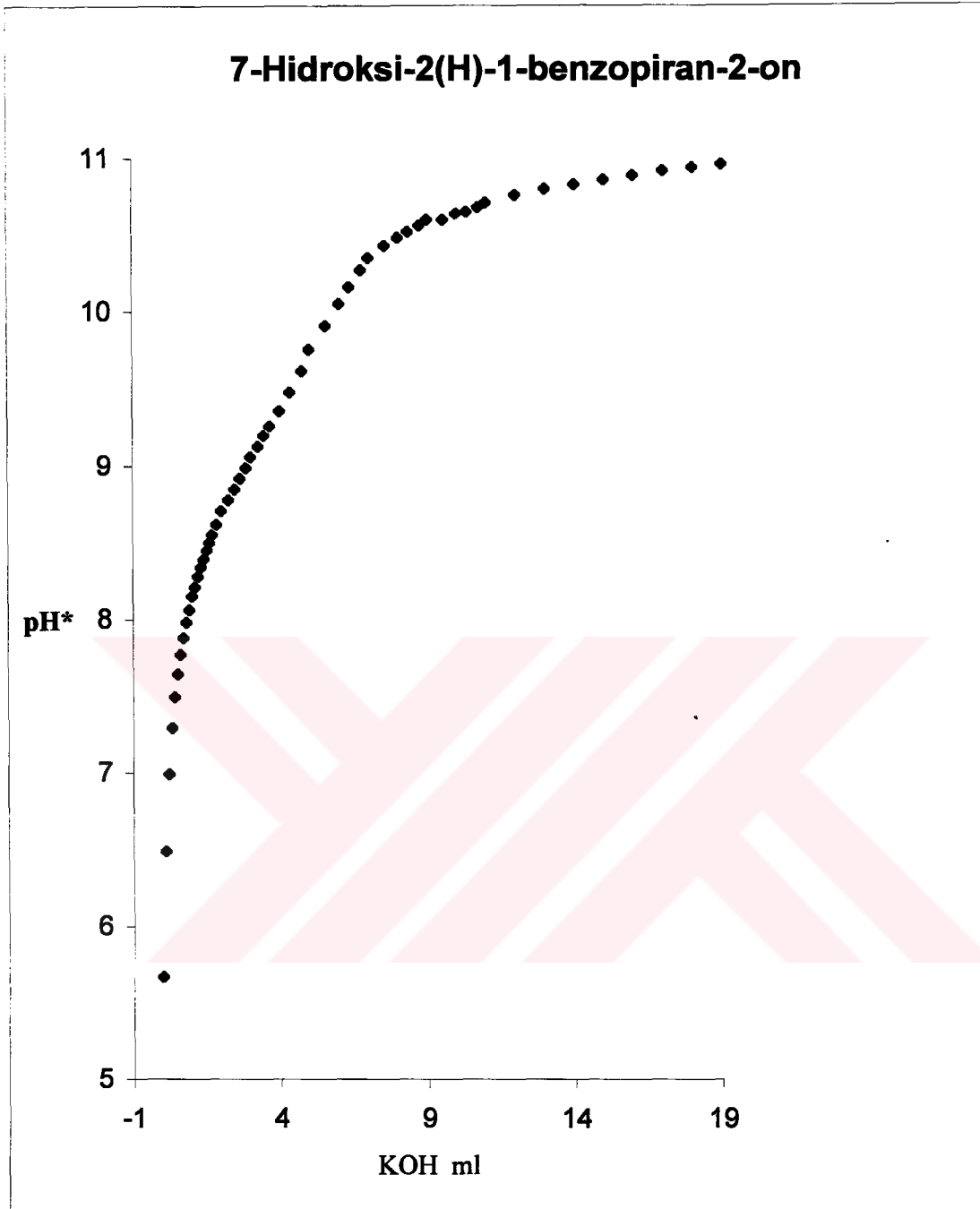
3.11.1.1. I Nolu Kumarin Türevinin Potansiyometrik Sonuçları

Potansiyometrik tirasyonun yapılışı bölüm 3.10.1 de verilmiştir. Deney sonuçları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.1. 7-Hidroksi-2(H)-1-benzopiran-2-on bileşiğinin (I nolu türev) potansiyometrik titrasyon sonuçları

KOH ml	pH'
0	5,67
0,1	6,49
0,2	6,99
0,3	7,34
0,4	7,53
0,5	7,71
0,6	7,79
0,7	7,88
0,8	7,98
0,9	8,06
1	8,15
1,1	8,21
1,2	8,28
1,3	8,34
1,4	8,39
1,5	8,45
1,6	8,5
1,7	8,55
1,85	8,62
2	8,71
2,25	8,78
2,45	8,85
2,65	8,92
2,85	8,99
3	9,06
3,25	9,13
3,45	9,2
3,65	9,26

KOH ml	pH'
4	9,36
4,35	9,48
4,75	9,62
5	9,76
5,55	9,91
6	10,05
6,35	10,16
6,75	10,27
7	10,35
7,55	10,43
8	10,48
8,35	10,52
8,75	10,56
9	10,6
9,55	10,6
10	10,64
10,35	10,65
10,75	10,68
11	10,71
12	10,76
13	10,8
14	10,83
15	10,86
16	10,89
17	10,92
18	10,94
19	10,96



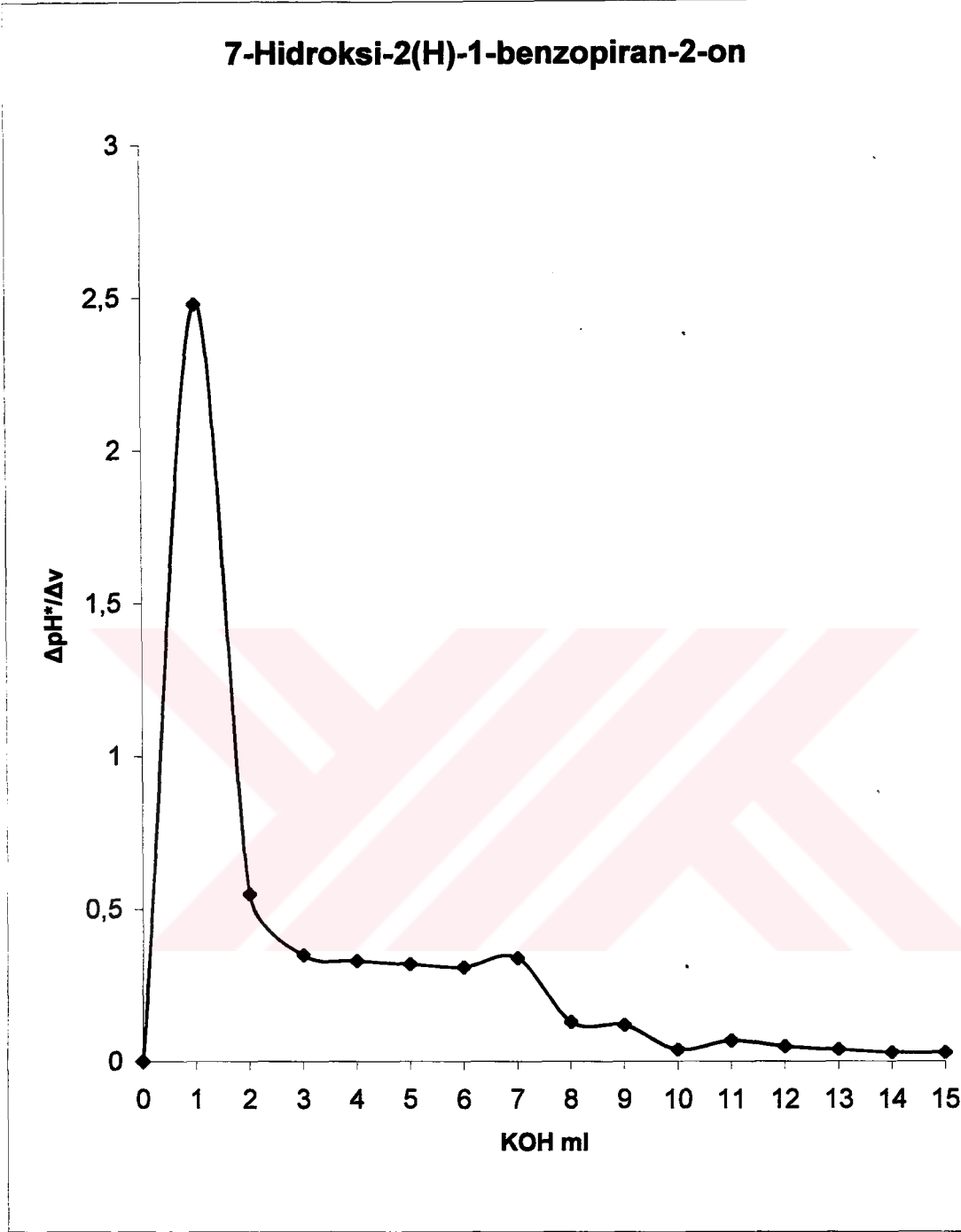
Şekil 3.1 I nolu türevin titrasyon grafiği

Tablo 3.2. I nolu kumarin türevinin titrasyon verileri ve bu verilere 1. türevsel metodun uygulanması

KOH ml	pH*	Δv	ΔpH^*	$\Delta pH^*/\Delta v$
0	5,67		0	0
1	8,15	1	2,48	2,48
2	8,7	1	0,55	0,55
3	9,05	1	0,35	0,35
4	9,38	1	0,33	0,33
5	9,7	1	0,32	0,32
6	10,01	1	0,31	0,31
7	10,35	1	0,34	0,34
8	10,48	1	0,13	0,13
9	10,6	1	0,12	0,12
10	10,64	1	0,04	0,04
11	10,71	1	0,07	0,07
12	10,76	1	0,05	0,05
13	10,8	1	0,04	0,04
14	10,83	1	0,03	0,03
15	10,86	1	0,03	0,03
16	10,89	1	0,03	0,03
17	10,92	1	0,03	0,03
18	10,94	1	0,02	0,02

I nolu kumarin türevinin titrasyonunun dönüm noktasında KOH sarfiyatının 1.050 ml olduğu tayin edilmiştir. Henderson bağıntısına göre yarı titrasyondaki $pH^*=pK_a$ olduğundan $V/2 = 0.5025$ ml dir. Bu noktadaki $pH^* = 7.73$ dür. Yani $pK_a^* = 7.73$ dür.

7-Hidroksi-2(H)-1-benzopiran-2-on



Şekil 3.2. I nolu türevin titrasyonunun I.türevsel grafiği

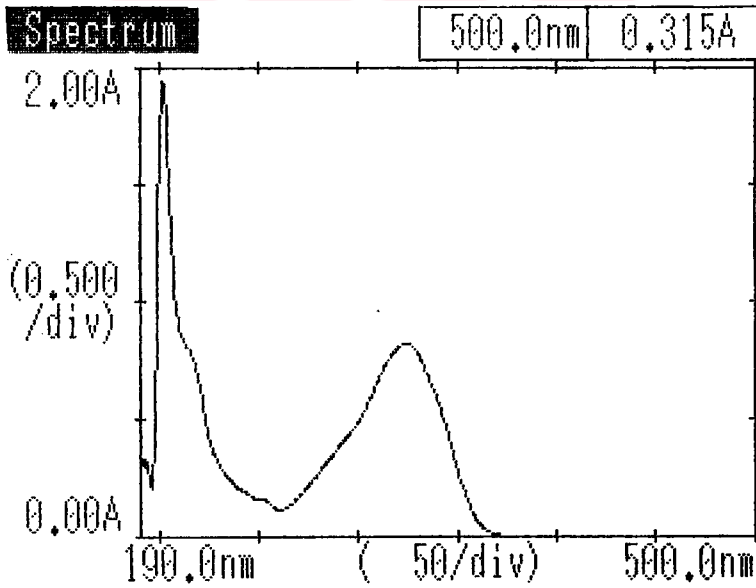
3.11.1.2. I Nolu Kumarin Türevinin Spektroskopik Sonuçları

I nolu türevin spektroskopik verileri Tablo 3.3. te ayrıntılı olarak verilmiştir. İlerleyen sayfalardaki I nolu türeve ait tüm grafikler bu tablodaki verilere göre çizilmiştir. Bu bileşiğin absorpsiyon spektrumu Şekil 3.3 te gösterilmiştir.

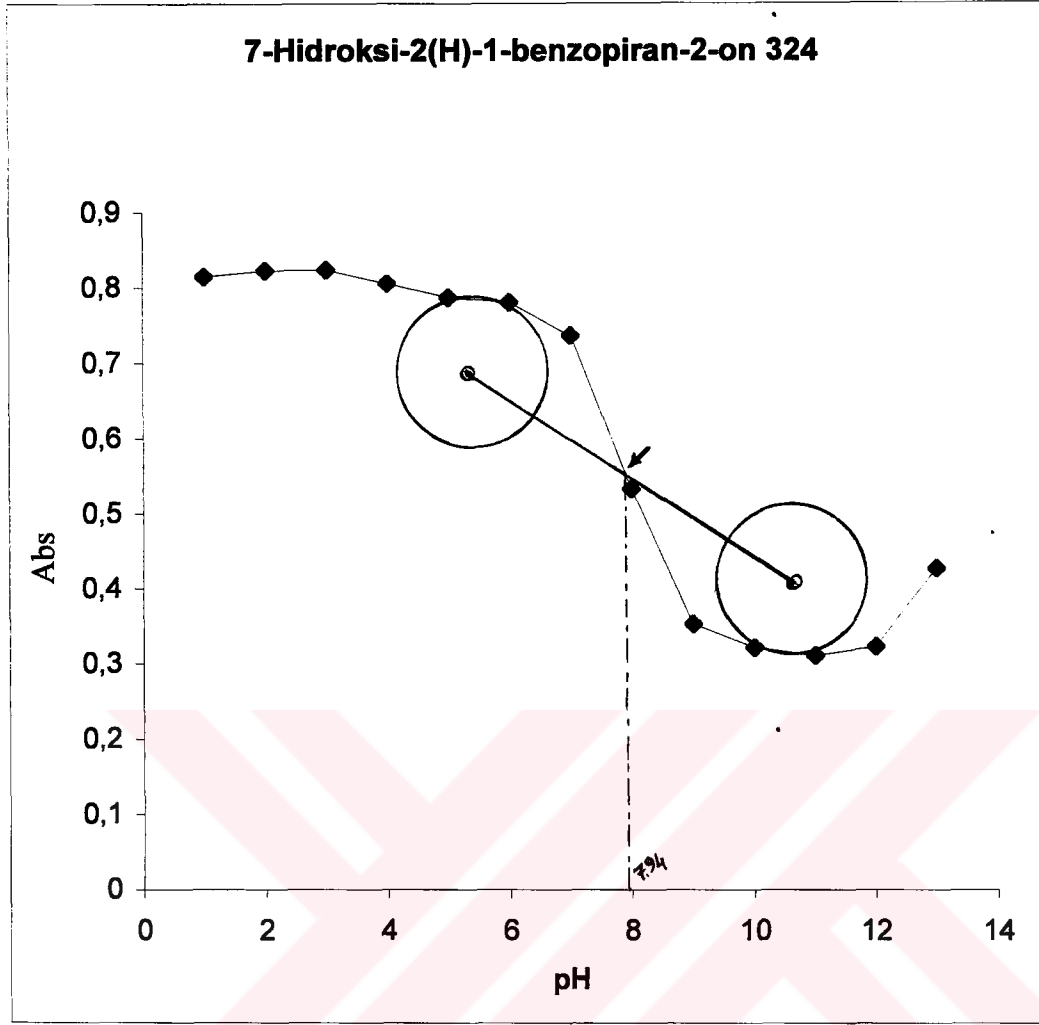
Tablo 3.3. I nolu kumarin türevinin spektroskopik değerleri

pH	λ_{max}	Abs	$\lambda=324'e$ göre Abs	ϵ (l/mol)	Log[*]	$\lambda=368.5'e$ göre Abs		log[*]
1	324,5	0,815	0,815	12219	1,748	0,017		-2,511
2	324,5	0,823	0,823	12339	2,709	0,014	minimum	tanımsız
3	324,5	0,824	0,824	12354	tanımsız	0,015		-2,989
4	324,5	0,806	0,806	12084	1,439	0,017		-2,511
5	324,5	0,787	0,787	11799	1,109	0,015		-2,989
6	324,5	0,781	0,781	11709	1,039	0,032		-1,726
7	324,5	0,740	0,737	11094	0,690	0,151		-0,787
8	340,5	0,590	0,533	8846	-0,118	0,537		0,063
9	365,0	0,896	0,353	13433	-1,050	0,891		0,952
10	367,5	0,980	0,322	14693	-1,659	0,979		1,985
11	368,5	0,989	0,311	14828	tanımsız	0,989	maximum	tanımsız
12	368,0	0,939	0,323	14078	-1,621	0,939		1,267
13	362,5	0,612	0,428	9175	-0,530	0,6		0,178

* (A-Amin)/(Amax-A)



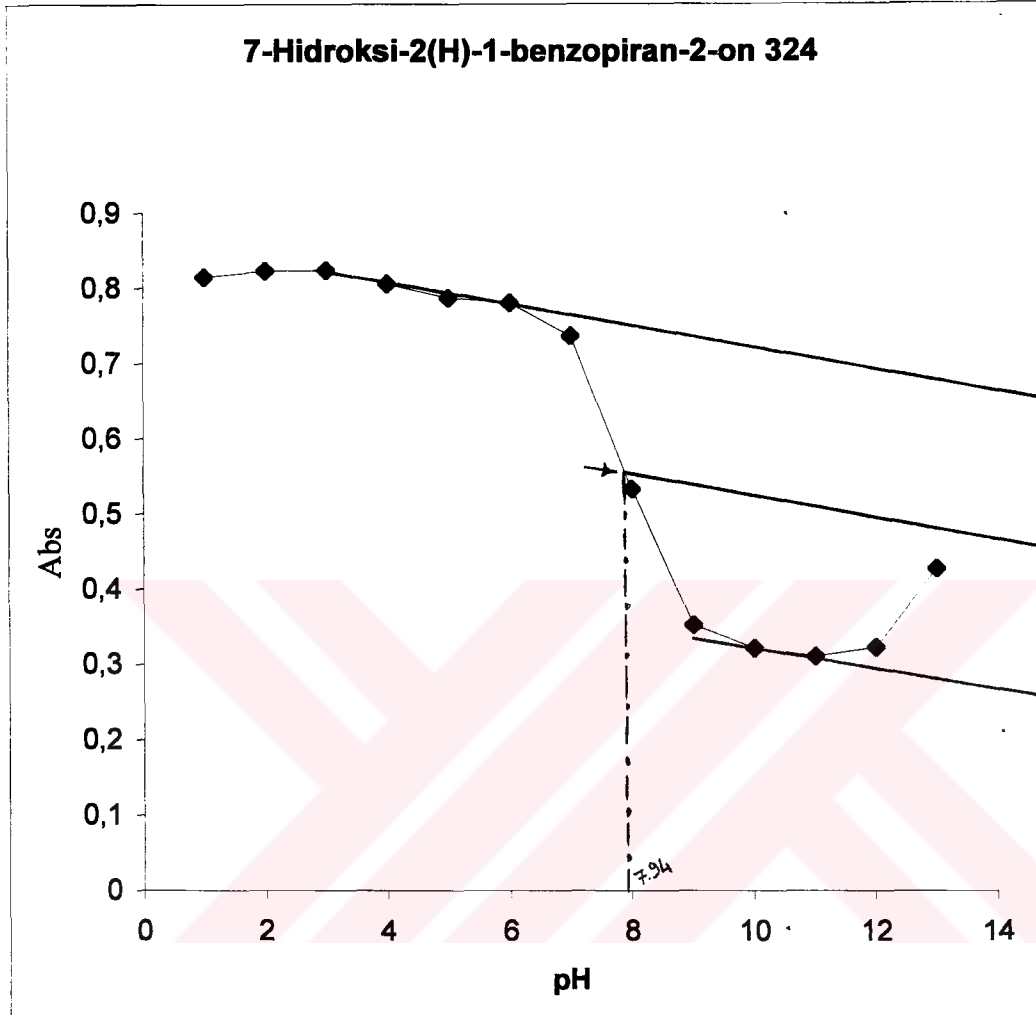
Şekil 3.3. I nolu kumarin türevinin pH 1deki absorpsiyon spektrumu ($M=6.67 \times 10^{-5}$)



Şekil 3.3.a. I nolu kumarin türevinin λ_{324} e göre alınmış absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği

Yukarıdaki grafik üzerinde uygulanan çember metodunda, eğrinin büküm noktalarına uygun büyüklükte iki çember çizilir. Çemberlerin merkezleri bir doğru ile birleştirilir. Doğrunun eğriyi kestiği noktadan apsis eksenine bir dikme indirilir. Apsis ekseninden okunan pH değeri asidik iyonizasyon sabiti (pKa) ne eşit olduğundan pKa değeri kolayca tayin edilir. Yukarıdaki gibi asimetrik eğrilerde çok isabetli sonuçlar verir [17].

Bu metottan I nolu kumarin türevi için bulunan pKa değeri 7.94 dir.

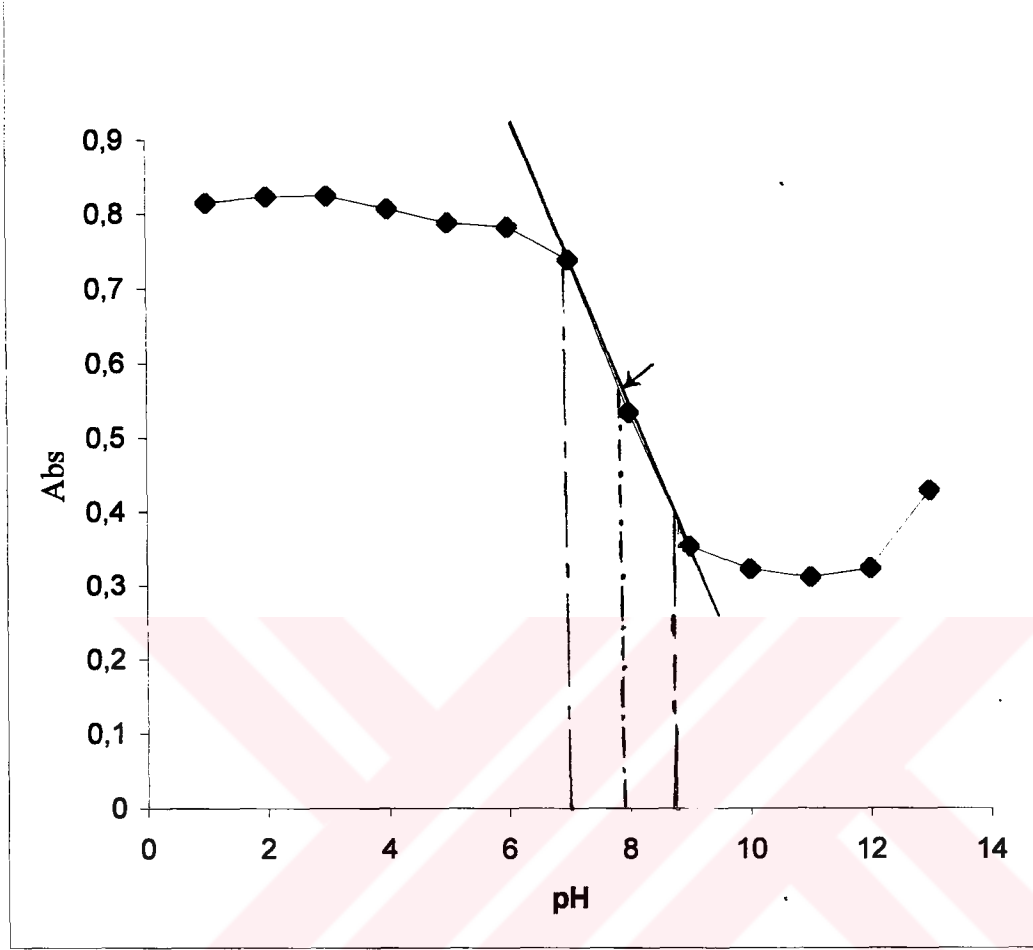


Şekil 3.3.b. I nolu kumarin türevinin λ_{324} e göre alınmış absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği

Yukarıdaki grafik üzerinde uygulanan tanjant metodu şöyle yapılır: Eğrinin büküm noktalarına paralel iki teğet çizilir. Bu iki teğetin tam ortasından üçüncü bir paralel doğru çizilir. Bu doğrunun eğriyi kestiği nokta saptanır ve bu noktadan apsis eksenine indirilen dikme ile pH dolayısıyla pKa tayin edilmiş olur.

Bu metottan I nolu kumarin türevi için bulunan pKa değeri 7.94 tür.

7-Hidroksi-2(H)-1-benzopiran-2-on 324



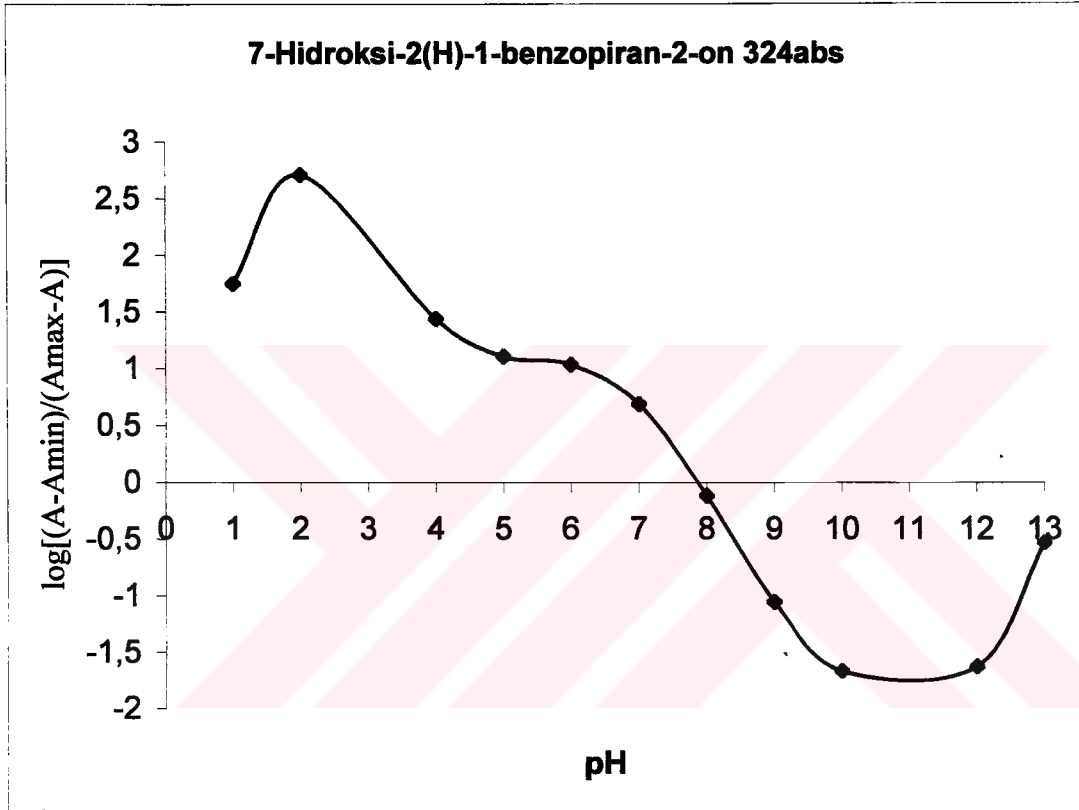
Şekil 3.3.c. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=324}$ e göre alınmış absorpsan değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği

Tanjant yönteminin diğer bir uygulamasına göre eğrinin en dik teğeti çizilir ve bu teğet eğri ile belirli bir bölgede çakışır. Bu çakışma eğrisinin tam orta noktasına işaret eder. Bu yöntem şu şekilde özetlenebilir.

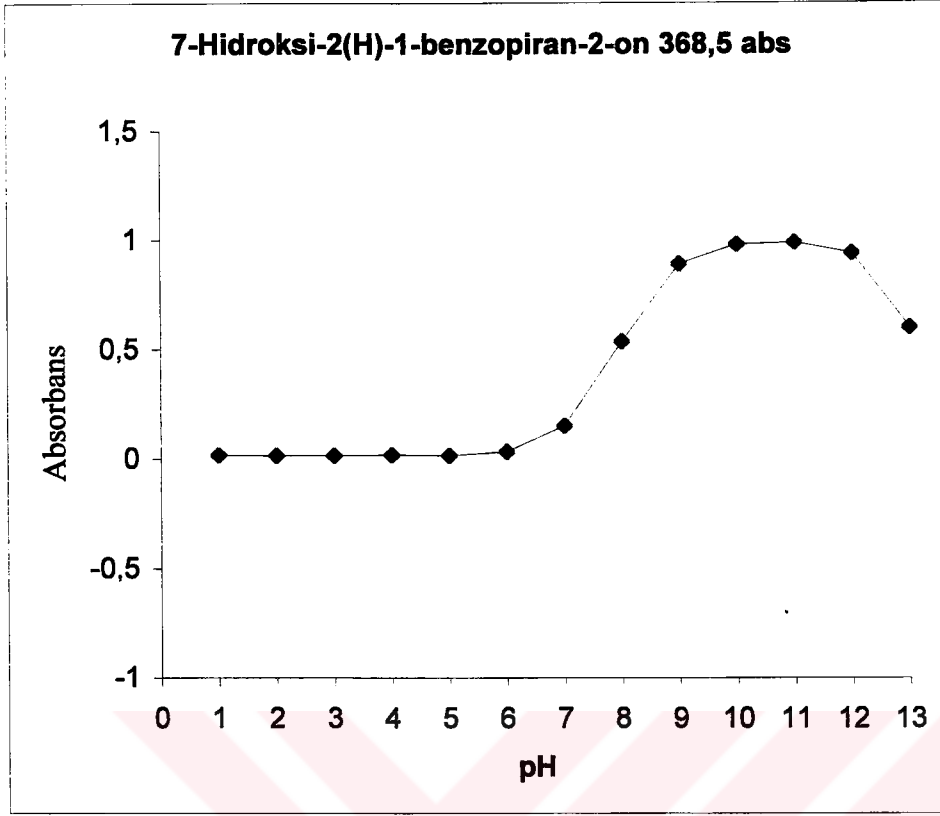
1. Deneysel noktalara göre en yakın eğri çizilir.
2. Eğrinin en dik teğeti çizilir.
3. Teğetin başlangıç ve son noktalarının ordinatları çizilir.
4. İki ordinatın orta noktasından son noktasının ordinatı çizilir. Son ordinatın eğriyi kestiği noktadan apsis eksenine indirilen dikme ile pH ve pKa tayin edilmiş olur.

Bu metottan I nolu kumarin türevi için bulunan pKa değeri 7.96 dır.

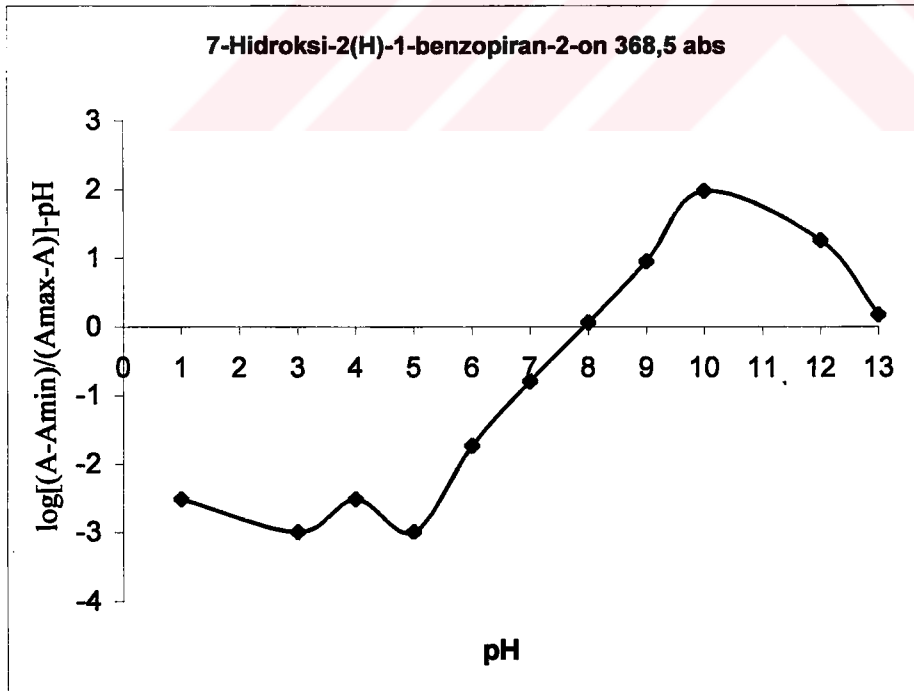
İlerleyen sayfalarda $(A-A_{min})/(A_{max}-A)$ formülü ile yorumlanmış absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafikleri verilecektir. Bu grafikten maksimum ve minimum dalga boyundaki absorbans değerlerinin her biri için bir toplam iki adet çizilmiştir. Eğrinin apsis eksenini kestiği ilk noktadaki pH değeri pKa değerine eşittir. Bu nokta I nolu kumarin türevi için Şekil 3.4 te 7.88 Şekil 3.6 da 7.90 dır.



Şekil 3.4. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=324}$ e göre alınmış absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği



Şekil 3.5. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=368,5}$ e göre alınmış absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği



Şekil 3.6. I nolu kumarin türevinin $\lambda_{=368,5}$ e göre alınmış absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği

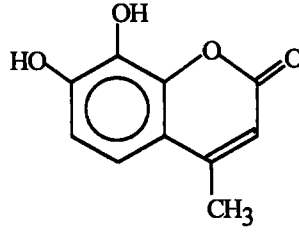
3.11.2. II Nolu Kumarin Türevinin Deneysel Sonuçları

II nolu kumarin türevinin genel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Kimyasal adı: 7,8-dihidroksi-4-metil-2(H)-1-benzopiran-2-on
(7,8-dihydroxy-4-methyl-2(H)-1-benzopyran-2-one)

Kapalı Formülü: C₁₀H₈O₄

Yapısal Formülü :



Molekül Ağırlığı : 192 g

Çözünürlüğü : Metanol, etanol de tamamen, suda kısmen

Erime Noktası : 244 °C

Sentezlenmesi : Pirogallol (38 g, 300 mmol), Etilasetoasetat (78 g, 600 mmol) ve HClO₄ (70%, 100 ml) den oluşan karışım 90°C de 4 saat boyunca karıştırılarak ısıtılır. Bu karışım buzlu su içerisine dökülür, su ile yıkanır, kurutulur. Elde edilen ham ürün sıcak etanol içerisinde çözülür ve pembe renkli iğne şeklinde kristallendirilir. IR ve ¹H NMR değerleri literatürdekilerle uyum içindedir.

IR : 3400, 1650, 1570, 1510, 1060, 1000, 800 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) : 9.0 (s, 1H, OH), 7.08 (d, 1H), 6.85 (d, 1H), 6.04 (s, 1H), 2.37 (s, 3H, CH₃).

[24]

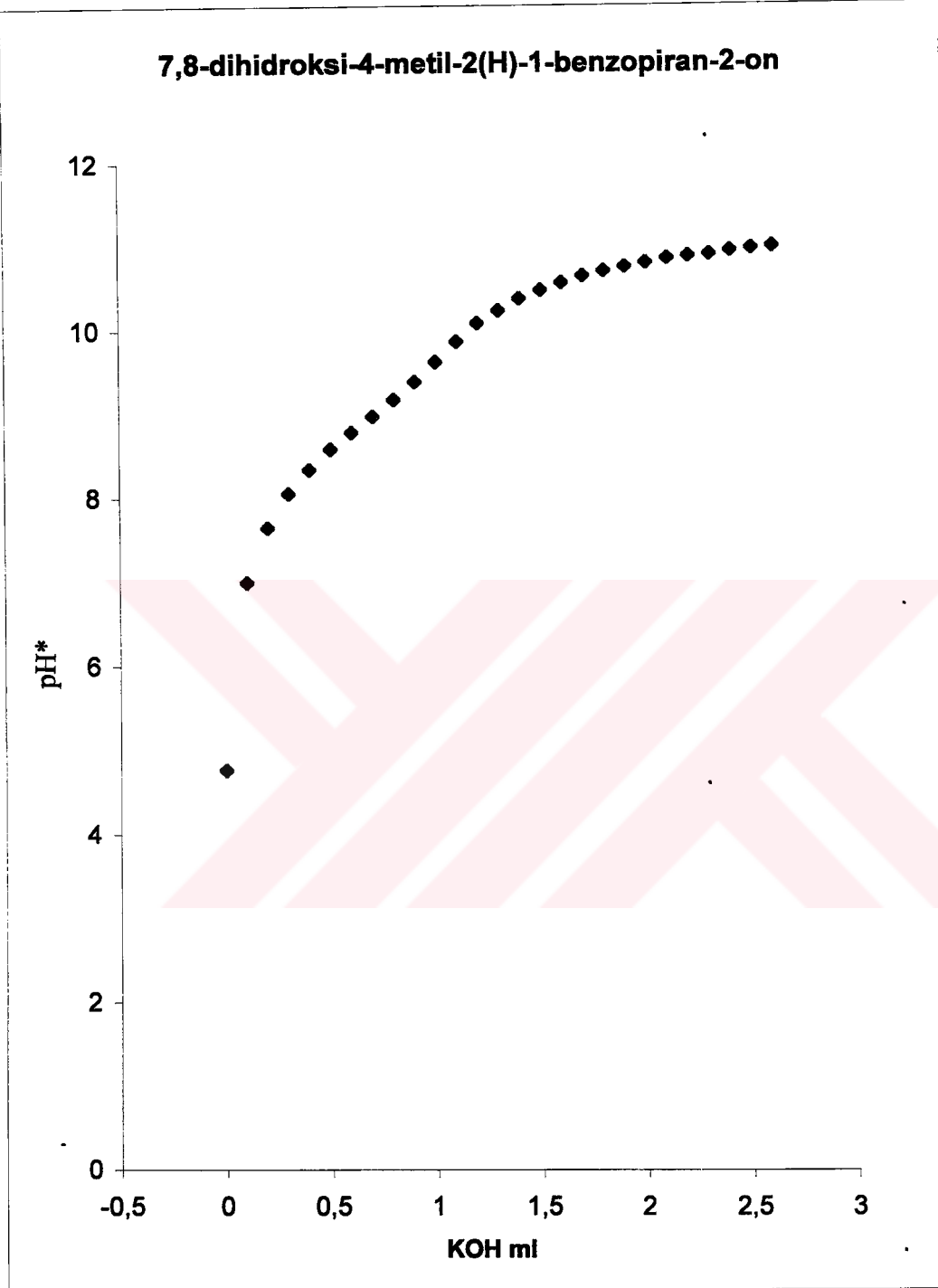
3.11.2.1. II Nolu Kumarin Türevin Potansiyometrik Sonuçları

7,8-dihidroksi-4-metil-2(H)-1-benzopiran-2-on (II nolu türev) bileşiminin titrasyon sonuçları aşağıdaki tabloda, grafikleri ise ilerleyen sayfalarda verilmiştir.

Tablo 3.4. II nolu kumarin türevinin potansiyometrik titrasyon sonuçları

KOH ml	pH*
0	4,77
0,025	5,78
0,05	6,23
0,075	6,75
0,1	7
0,125	7,22
0,15	7,4
0,175	7,54
0,2	7,65
0,225	7,79
0,25	7,9
0,275	8
0,3	8,06
0,325	8,13
0,35	8,22
0,375	8,29
0,4	8,35
0,425	8,42
0,45	8,48
0,475	8,53
0,5	8,59
0,525	8,64
0,55	8,69
0,575	8,75
0,6	8,79
0,625	8,84
0,65	8,89
0,675	8,94
0,7	8,98
0,725	9,03
0,75	9,08
0,8	9,18
0,85	9,28
0,9	9,39

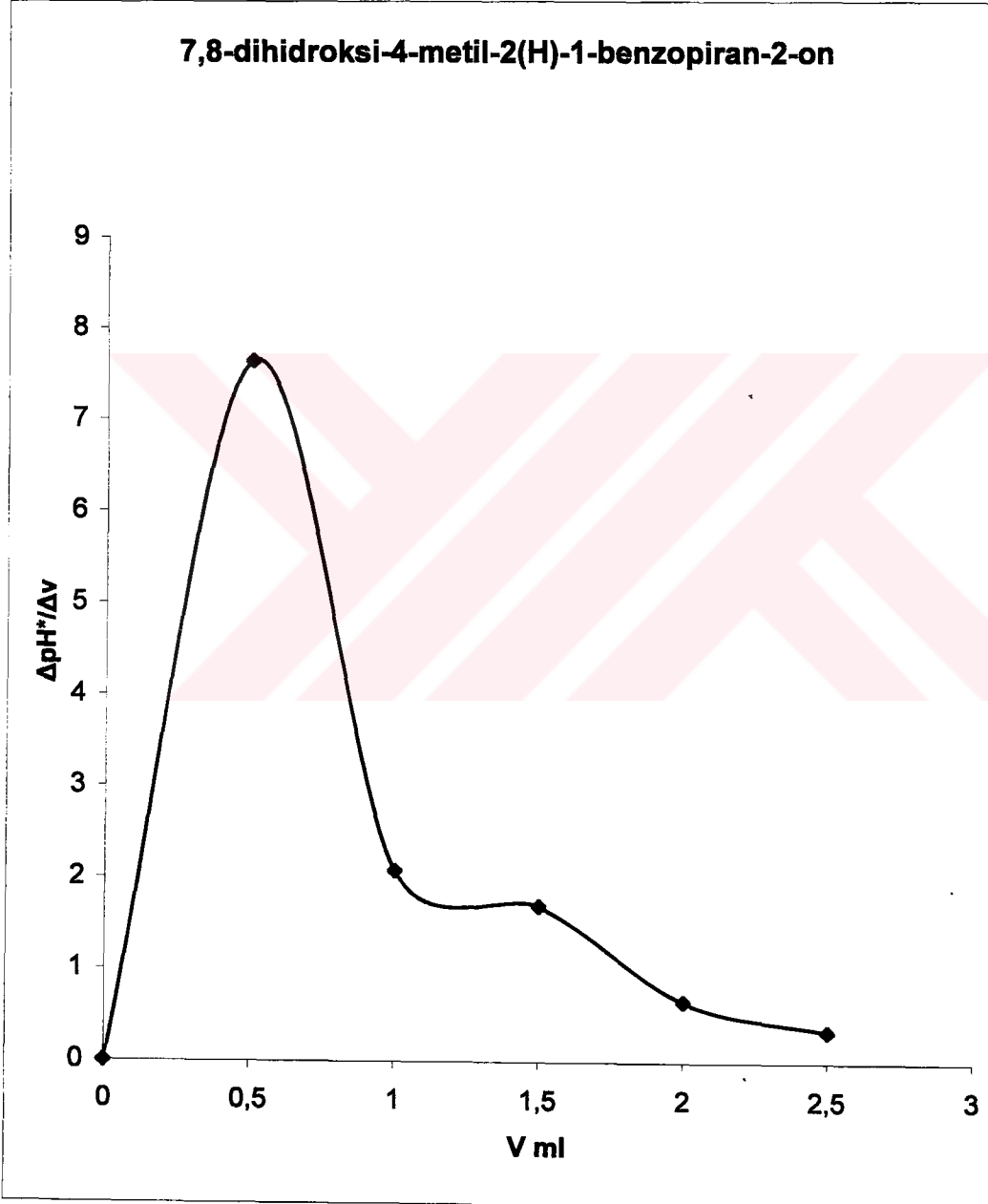
KOH ml	pH*
0,95	9,51
1	9,63
1,05	9,73
1,1	9,87
1,15	9,98
1,2	10,09
1,25	10,17
1,3	10,24
1,35	10,32
1,4	10,38
1,45	10,44
1,5	10,48
1,55	10,53
1,6	10,57
1,65	10,61
1,7	10,65
1,75	10,68
1,8	10,71
1,85	10,74
1,9	10,76
1,95	10,79
2	10,81
2,05	10,84
2,1	10,86
2,15	10,88
2,2	10,89
2,25	10,9
2,3	10,91
2,35	10,94
2,4	10,95
2,45	10,97
2,5	10,98
2,55	10,99
2,6	11



Şekil 3.7. II nolu kumarin türevinin titrasyon grafiği

Tablo 3.5. II nolu kumarin türevinin titrasyon verileri ve bu verilere 1. türev metodunun uygulanması

KOH ml	pH*	Δv	ΔpH^*	$\Delta pH^*/\Delta v$
0	4,77	0,5	3,82	0
0,5	8,59	0,5	1,04	7,64
1	9,63	0,5	0,85	2,08
1,5	10,48	0,5	0,33	1,7
2	10,81	0,5	0,17	0,66
2,5	10,98			0,34



Şekil 3.8. II nolu kumarin türevinin titrasyonunun I.türev grafiği

Bu metoda göre II nolu kumarin türevinin pK_a^* değeri 7.9 dur.

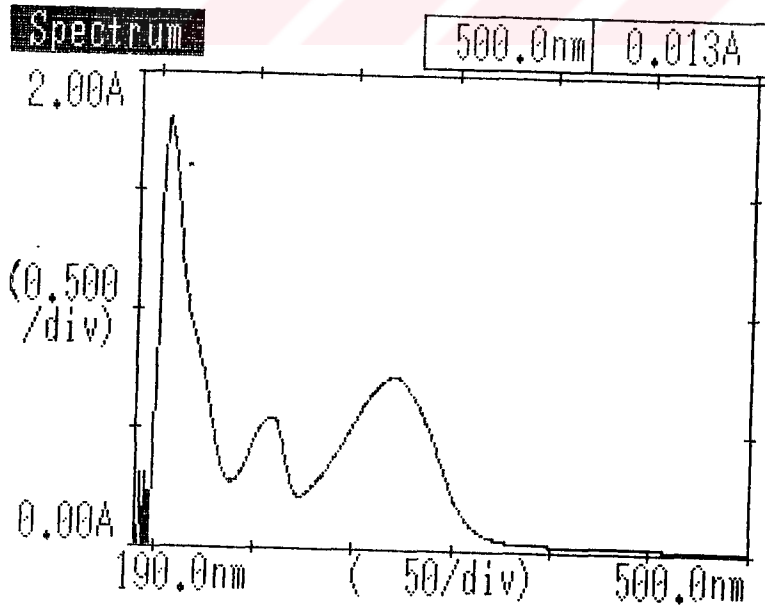
3.11.2.2. II Nolu Kumarin Türevinin Spektroskopik Sonuçları

II nolu kumarin türevinin spektroskopik verileri Tablo 3.6. da ayrıntılı olarak verilmiştir. İlerleyen sayfalardaki II nolu kumarin türevine ait tüm grafikler bu tablodaki verilere göre çizilmiştir. Bu maddenin absorpsiyon spektrumu Şekil 3.9.A. da gösterilmiştir.

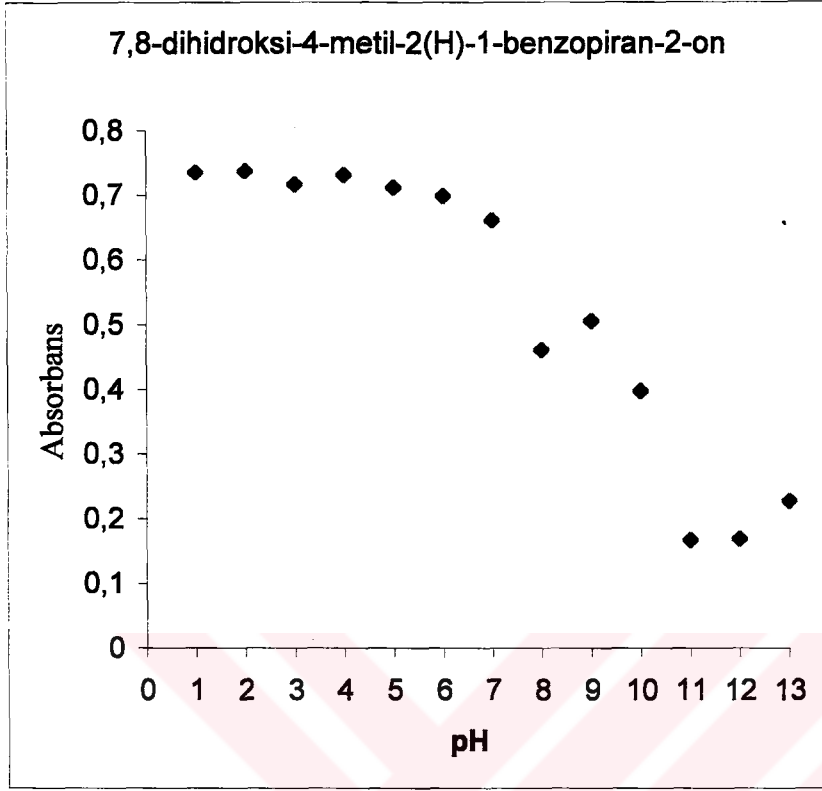
Tablo 3.6. II nolu kumarin türevinin spektroskopik değerleri

pH	λ_{max}	Abs	ϵ (l/mol)	$\lambda=321'e$ göre Abs	[*]	log[*]	$\lambda=333'e$ göre Abs	log[*]
1	320,5	0,735	11019	0,735	284	2,45	0,602	2,66
2	320,5	0,738	11064	0,737	0	tanımsız	0,603	tanımsız
3	320,5	0,717	10749	0,717	27,5	1,44	0,588	1,47
4	320,5	0,731	10959	0,731	94	1,97	0,598	1,96
5	320,5	0,713	10689	0,712	21,8	1,34	0,583	1,34
6	321	0,699	10479	0,699	14	1,15	0,578	1,24
7	321,5	0,663	9940	0,661	6,5	0,81	0,576	1,2
8	328	0,485	7271	0,461	1,07	0,03	0,478	0,42
9	333	0,576	8635	0,506	1,47	0,17	0,576	1,2
10	333	0,443	6641	0,398	0,68	-0,17	0,443	0,27
11	311,5	0,171	2563	0,167	0	tanımsız	0,147	tanımsız
12	333,5	0,171	2563	0,169	0,004	-2,45	0,171	-1,26
13	349,5	0,306	4587	0,228	0,120	-0,92	0,278	-0,39

*(A-Amin)/(Amax-A)

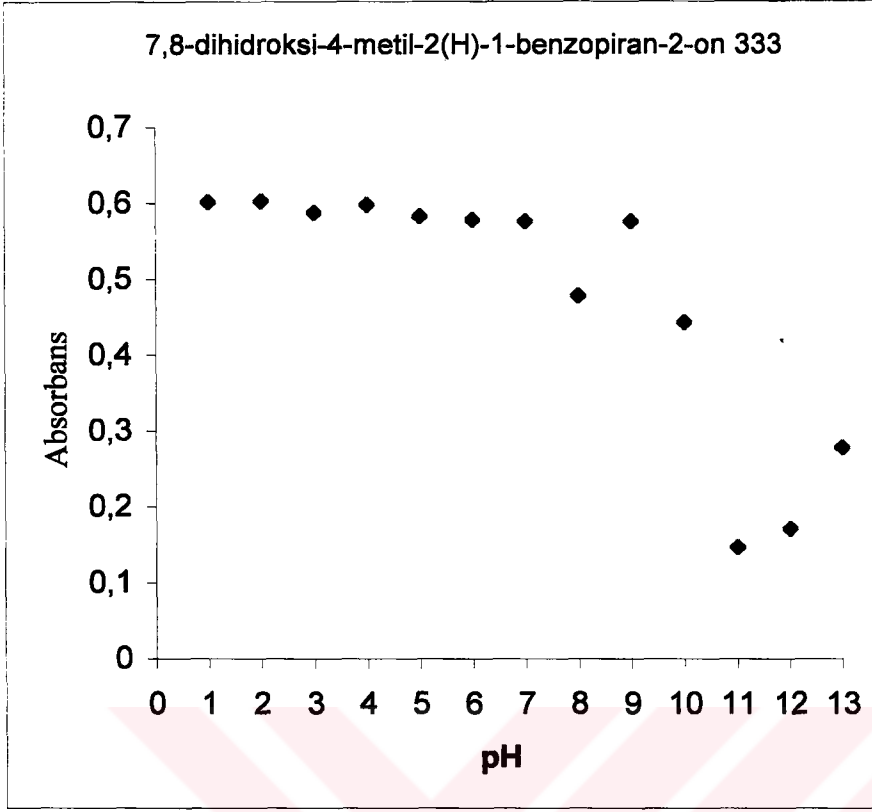


Şekil 3.9.A. II nolu kumarin türevinin pH 1deki absorpsiyon spektrumu($M=6.7 \times 10^{-5}$)

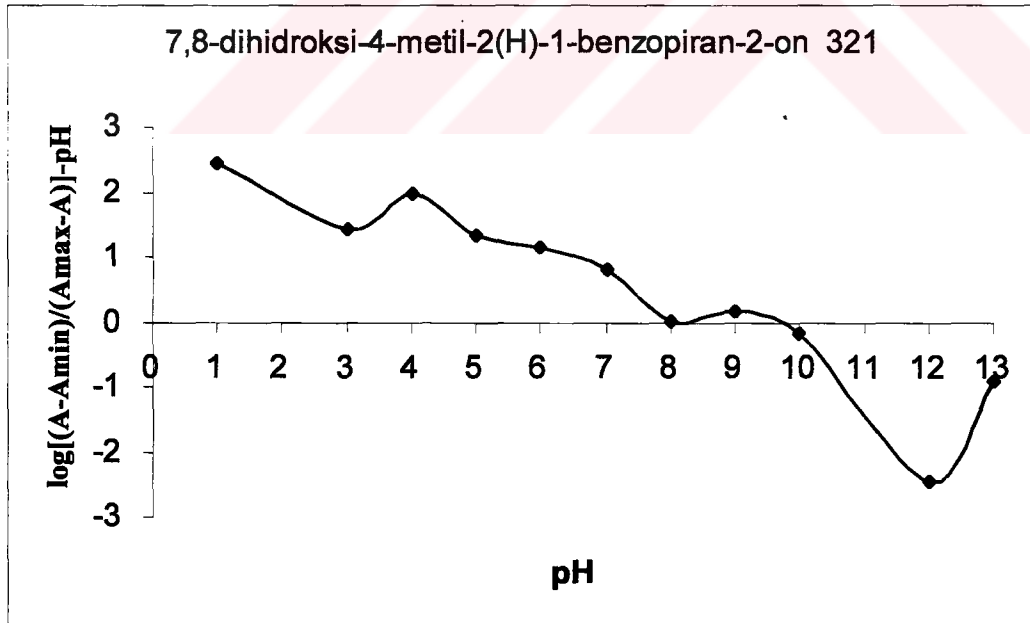


Şekil 3.9. II nolu kumarin türevinin $\lambda_{=321}$ e göre alınmış absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği

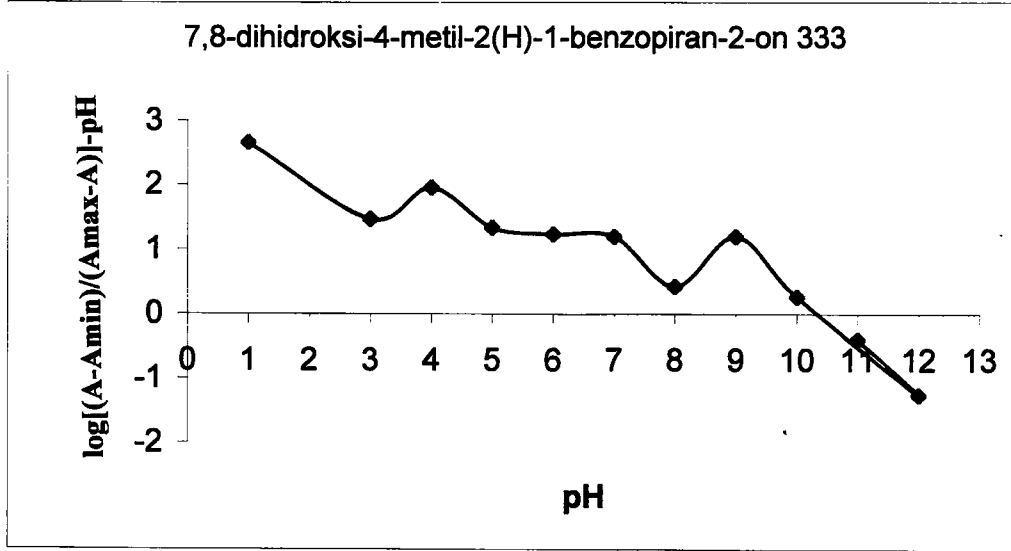
Bu metotla bulunan pKa değerinin Şekil 3.9. da ki grafik ile 8.11 Şekil 3.10. da ki grafikte ise 8.14 oldukları tayin edilmiştir.



Şekil 3.10. II nolu kumarin türevinin λ_{333} e göre alınmış Absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği



Şekil 3.11. II nolu kumarin türevinin λ_{321} e göre alınmış Absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği



Şekil 3.12. II nolu kumarin türevinin $\lambda_{=333}$ e göre alınmış absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği

Yukarıda da görüldüğü gibi seçilen bir dalga boyunda ki absorbans değerlerine $\log[(A-A_{min})/(A_{max}-A)]$ formülünün uygulanması ve sonuçlarının pH ye karşı grafiğininin çizilmesi metoduyla II nolu türevin pKa değeri tayin edilmiştir. Bu metotta teorik bölümde de anlatıldığı gibi eğrinin apsis eksenini kestiği nokta pKa değeri olarak kabul edilmiştir. Kesmediği durumla da karşılaşılmıştır. Yukarıdaki grafik örnek olması için konulmuştur. Bu gibi durumlarda ekstrapolasyon yapılarak eğrinin apsis eksenini kestiği nokta tayin edilmiştir. Bu grafiğe göre II nolu kumarin türevinin pKa değeri 8.20 dir. Şekil 3.11 e ve burada gösterilemeyen diğer ölçümlerimize göre pKa değeri 8.03 tür.

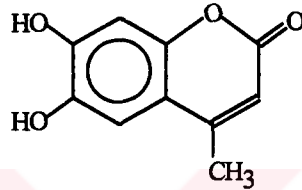
3.11.3. III Nolu Kumarin Türevinin Deneysel Sonuçları

III nolu kumarin türevinin genel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Kimyasal Adı : 6,7-Dihidroksi-4-metil-2(H)-1-benzopiran-2-on
(6,7-Dihydroxy-4-methy-2(H)-1-benzopyran-2-one)

Kapalı Formülü : C₁₀H₈O₄

Yapısal Formülü :



Molekül Ağırlığı : 192 g

Çözünürlük : Metanol, etanolde tamamen. suda kısmen

Erime Noktası : 275 °C

Sentezlenmesi : 1,2,4-triasetoksibenzen (50.4 g, 300 mmol), etilasetoasetat (78 g, 600 mmol) ve HClO₄ (70 ml, 70%)'den oluşan karışım 95 °C de 4 saat boyunca karıştırarak ısıtılır. Karışım buzlu su içerisinde boşaltılır, süzülür, kurutulur. Kurutulan ürün kaynayan etanol içerisinde çözülür, süzülür ve sarımsı yeşil kristaller elde edilir. IR ve ¹H NMR değerleri literatürdekilerle uyum içindedir.

IR : 3400, 1670, 1560, 1400, 1270, 1160, 1100 cm⁻¹

¹H NMR (CDCl₃) : 7.08 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 2.37 (s, 3H, CH₃)

[24]

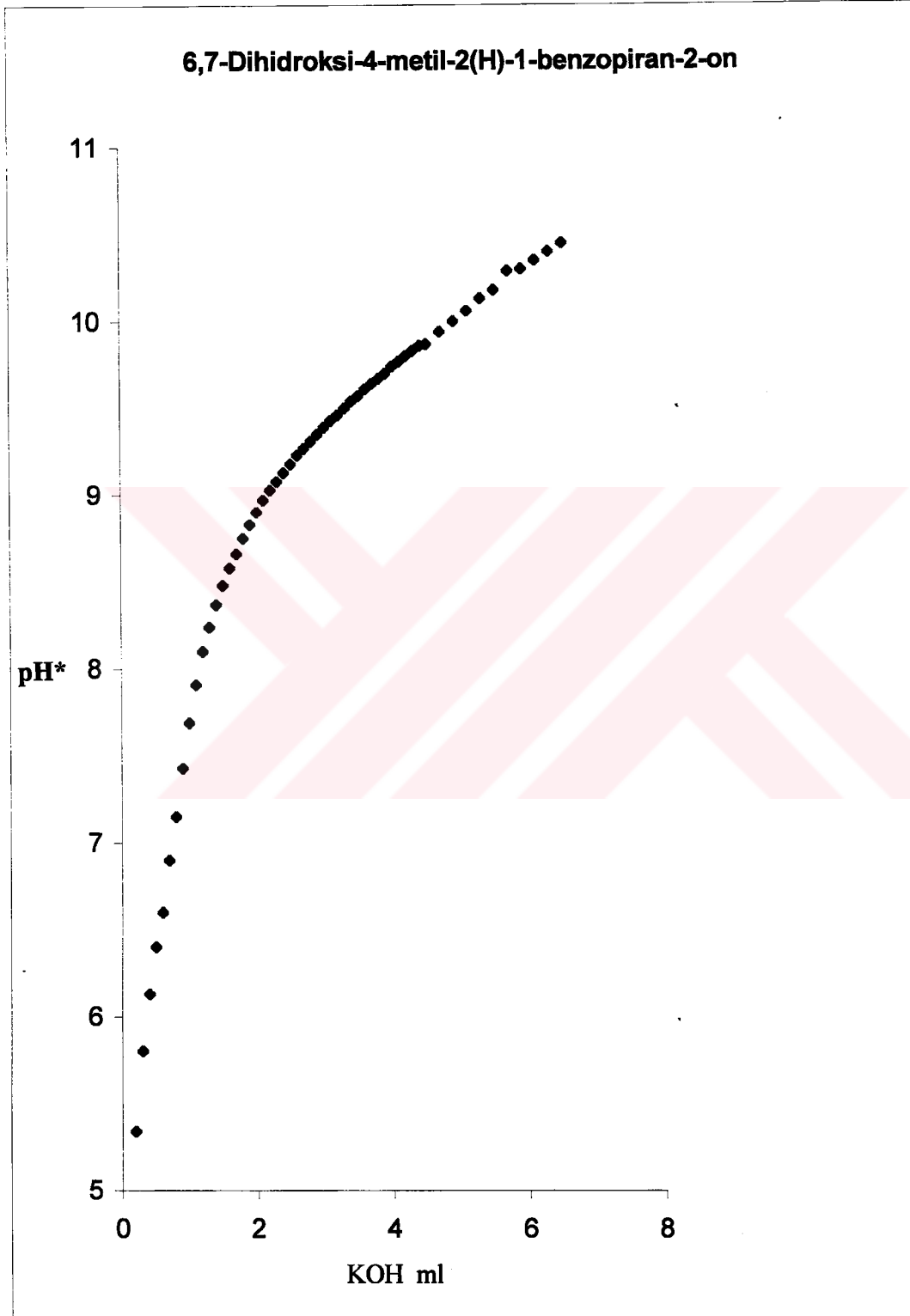
3.11.3.1. III Nolu Kumarin Türevinin Potansiyometrik Sonuçları

II nolu kumarin türevinin titrasyon sonuçları aşağıdaki tabloda, grafikleri ise ilerleyen sayfalarda verilmiştir.

Tablo 3.7. 6,7-Dihidroksi-4-metil-2(H)-1-benzopiran-2-on (III nolu türevin) bileşiğinin potansiyometrik titrasyon sonuçları

KOH ml	pH*
0	3,47
0,1	4,56
0,2	5,34
0,3	5,8
0,4	6,13
0,5	6,4
0,6	6,6
0,7	6,9
0,8	7,15
0,9	7,43
1	7,69
1,1	7,91
1,2	8,1
1,3	8,24
1,4	8,37
1,5	8,48
1,6	8,58
1,7	8,66
1,8	8,75
1,9	8,83
2	8,9
2,1	8,97
2,2	9,03
2,3	9,08
2,4	9,13
2,5	9,18
2,6	9,23
2,7	9,27

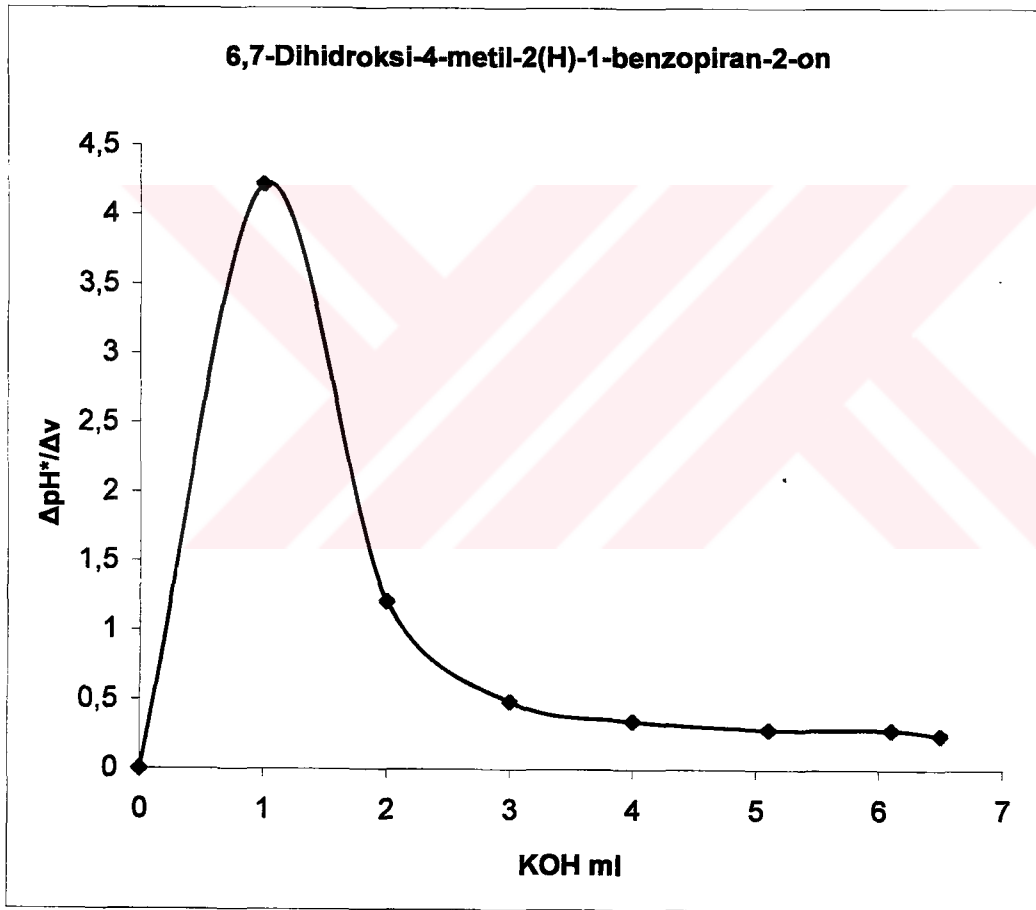
KOH ml	pH*
2,8	9,31
2,9	9,35
3	9,39
3,1	9,43
3,2	9,46
3,3	9,5
3,4	9,54
3,5	9,57
3,6	9,61
3,7	9,64
3,8	9,67
3,9	9,7
4	9,74
4,1	9,77
4,2	9,8
4,3	9,83
4,4	9,86
4,5	9,87
4,7	9,94
4,9	10
5,1	10,06
5,3	10,13
5,5	10,18
5,7	10,29
5,9	10,3
6,1	10,35
6,3	10,4
6,5	10,45



Şekil 3.13 III nolu kumarin türevinin titrasyon grafiği

Tablo 3.8. III nolu kumarin türevinin titrasyon verileri ve bu verilere 1. türev metodunun uygulanması

KOH ml	pH*	Δv	ΔpH^*	$\Delta pH^*/\Delta v$
0	3,47	0	0	0
1	7,69	1	4,22	4,22
2	8,9	1	1,21	1,21
3	9,39	1	0,49	0,49
4	9,74	1	0,35	0,35
5,1	10,06	1,1	0,32	0,29
6,1	10,35	1	0,29	0,29
6,5	10,45	0,4	0,1	0,25



Şekil 3.14. III nolu kumarin türevinin titrasyonunun I.türev grafiği

III nolu kumarin türevinin yukarıda gösterilen potansiyometrik titrasyon verilerine I.türevinin uygulanması ile çizilen grafiğine göre pK_a^* değeri 6.4 tür.

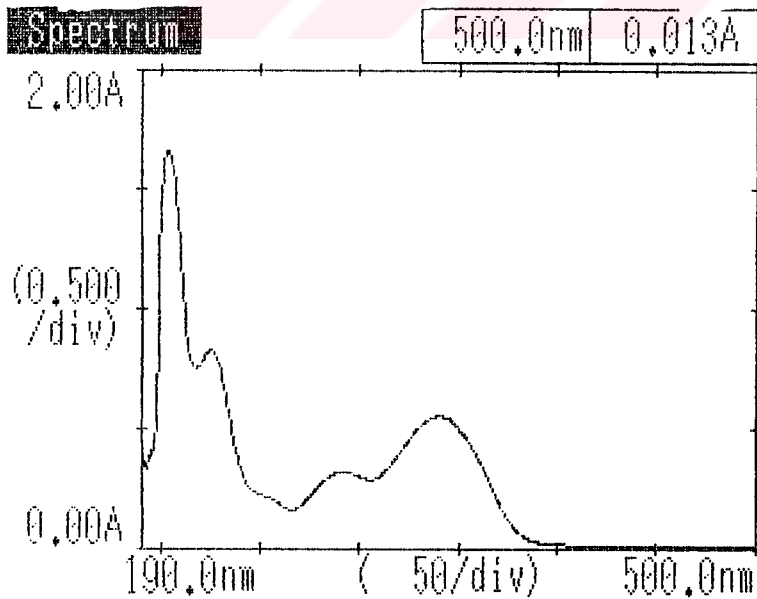
3.11.3.2. III Nolu Kumarin Türevinin Spektroskopik Sonuçları

III nolu kumarin türevinin spektroskopik verileri Tablo 3.9. da ayrıntılı olarak verilmiştir. İlerleyen sayfalardaki III nolu türeve ait tüm grafikler bu tablodaki verilere göre çizilmiştir. Bu maddenin absorpsiyon spektrumu Şekil 3.15.A. da gösterilmiştir.

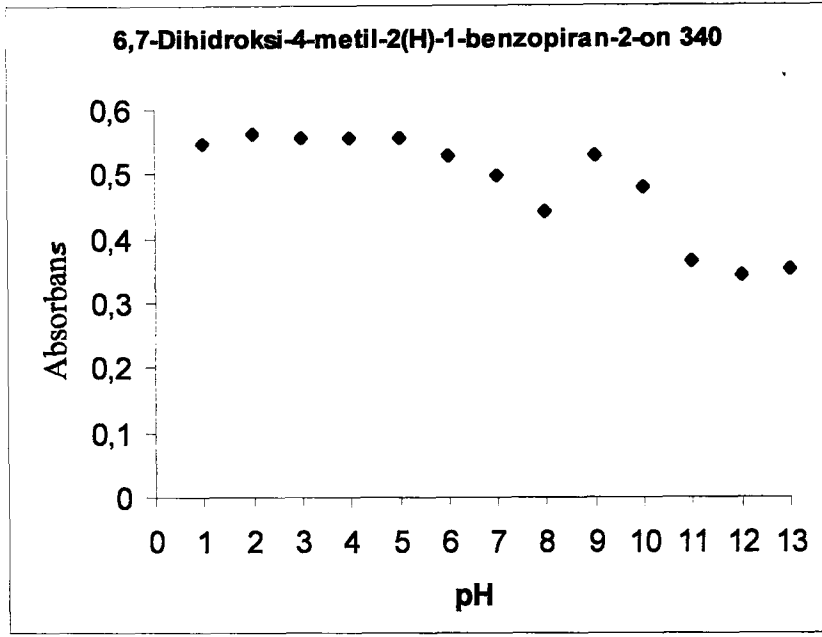
Tablo 3.9. III nolu kumarin türevinin spektroskopik değerleri

pH	λ_{\max}	Abs	ϵ (l/mol)	$\lambda_{\max=340'e}$ göre Abs	log[*]	$\lambda_{\max=337'e}$ göre Abs	log[*]
1	340	0,547	8201	0,547	1,11	0,528	1,04
2	340,5	0,563	8441	0,563	tanımsız	0,545	tanımsız
3	340,5	0,556	8336	0,556	1,48	0,537	1,39
4	340,5	0,557	8351	0,557	1,55	0,538	1,45
5	340,5	0,557	8351	0,557	1,55	0,538	1,45
6	340,5	0,528	7916	0,528	0,72	0,504	0,6
7	348,5	0,519	7781	0,499	0,39	0,456	0,11
8	364,5	0,592	8876	0,442	-0,09	0,377	-0,67
9	359	0,671	10060	0,528	0,72	0,451	0,07
10	360	0,645	9670	0,48	0,22	0,434	-0,08
11	355,5	0,395	5922	0,366	-0,93	0,341	tanımsız
12	337	0,345	5172	0,343	tanımsız	0,345	-1,7
13	333,5	0,354	5307	0,354	-1,28	0,352	-1,24

[(A-Amin)/(Amax-A)]

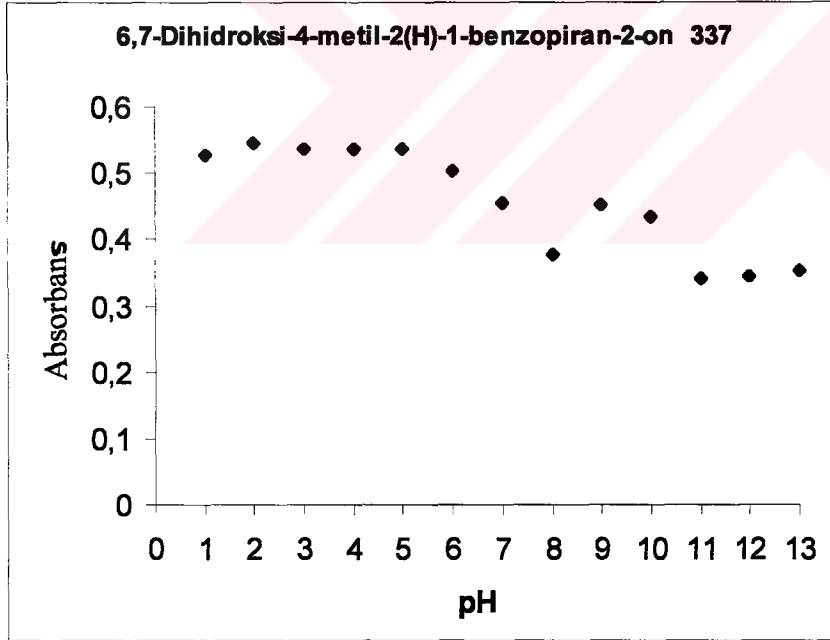


Şekil 3.15.A. III nolu kumarin türevinin pH 1 deki absorpsiyon spektrumu ($M=6.66 \times 10^{-5}$)



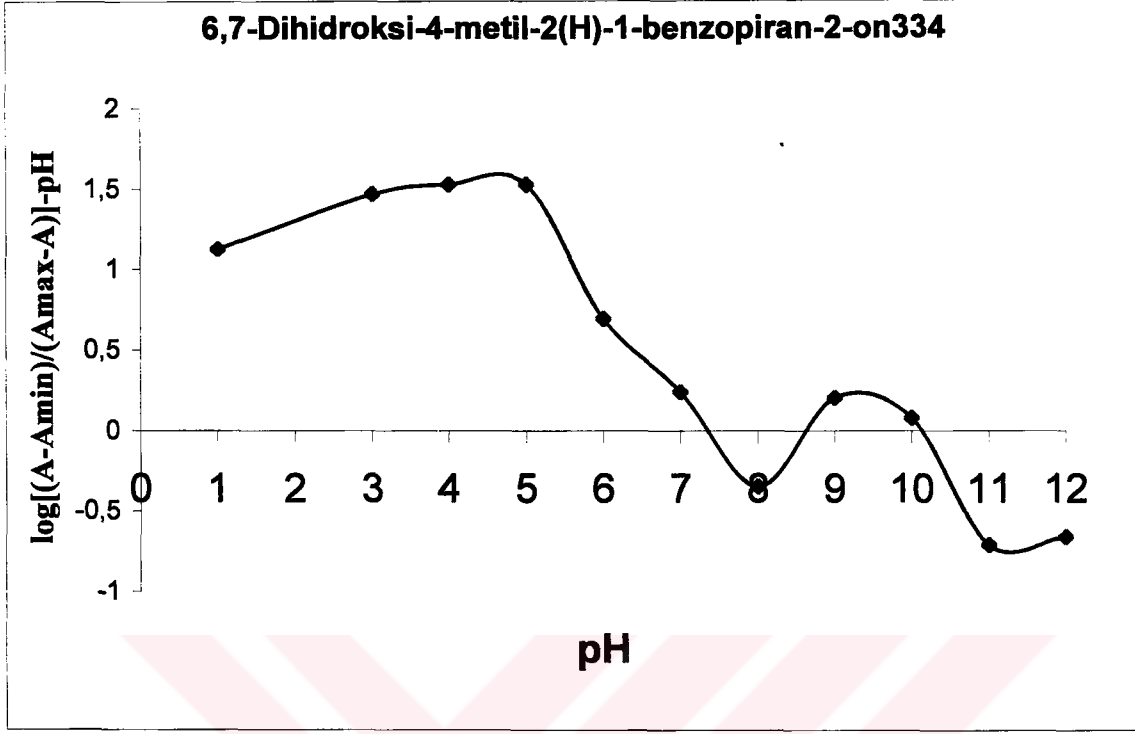
Şekil 3.15. III nolu kumarin türevinin $\lambda_{=340}$ a göre alınmış absorbans değerlerinin pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği

Şekil 3.15. e göre III nolu kumarin türevinin pKa değeri 7.72 olarak tayin edilmiştir.

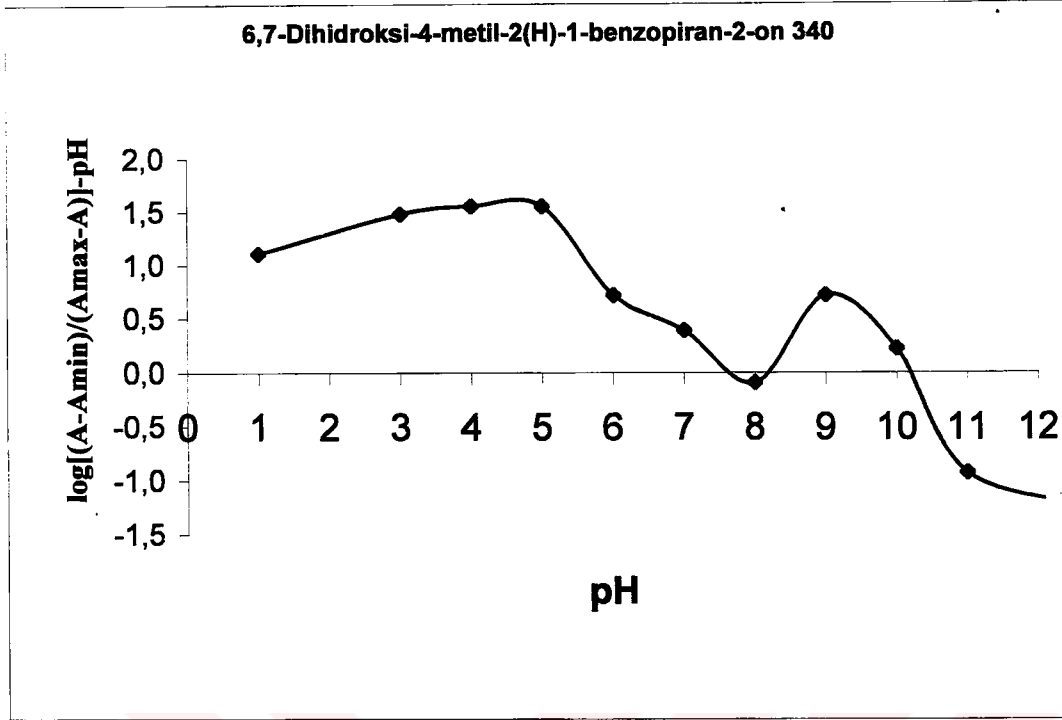


Şekil 3.16. III nolu kumarin türevinin $\lambda_{=337}$ e göre alınmış absorbans değerlerinin pH'ye karşı çizilmiş grafiği

Şekil 3.16. ya göre III nolu kumarin türevinin pKa değeri 7.30 olarak tayin edilmiştir.



Şekil 3.17. III nolu kumarin türevinin $\lambda_{=334}$ e göre alınmış absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği



Şekil 3.18. III nolu kumarin türevinin $\lambda_{=340}$ a göre alınmış absorbans değerlerinin hesaplanmış [21] sonuçlarının pH değerlerine karşı çizilmiş grafiği

Şekil 3.17. ve Şekil 3.18. e göre III nolu kumarin türevinin pKa değeri sırasıyla 7.23 ve 7.61 dir. Üç farklı bileşiğin her bir metot için hesaplanan pKa değerleri Tablo 3.10 da gösterilmiştir.Tablodaki değerler burada gösteremediğimiz diğer ölçümlerimizi de dikkate alarak hazırlanmıştır.

Tablo 3.10. I, II ve III nolu kumarin türevlerinin tayin edilen pKa değerleri

	Potasyometrik Yöntem	Spektrofotometrik Yöntem	
	(Δ pH/ Δ n)-pH grafiğine göre	Abs-pH grafiğine göre	log[*]-pH grafiğine göre
I nolu türev	PKa*=7.73	pKa=7,94	pKa=7,88
II nolu türev	PKa*=7,9	pKa=8,11	pKa=8,00
III nolu türev	PKa*=6,4	pKa=7,45	pKa=7,40

(A-Amin)/(Amax-A)

BÖLÜM IV

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMESİ

Deneysel sonuçlar bölümünde de görüldüğü gibi çalışma maddelerimizin absorpsiyon spektrumlarında yaklaşık 320, 260 ve 210 nanometrelerde üç absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Literatürden [25] 323 nm civarında gözlenen absorpsiyon bandının fenolik hidrojenlerin iyonizasyonuna ait oldukları anlaşılmıştır. Bizim çalışmamızın konusu da söz konusu kumarinlerdeki fenolik hidrojenlerin iyonizasyon sabitlerini tayin etmek olduğundan bu çalışmada bütün hesaplama işlemleri 320 nm civarında yapılmıştır.

Bu absorpsiyon bantlarının hepsinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait oldukları düşünülmüştür. Bu görüş literatür [25] ile paralellik arz etmektedir. Elde edilen absorpsiyon bantların molar ekstinksiyon sabitlerinin (ϵ) değerlerinin yüksek olması da ayrıca bu görüşü desteklemektedir. Çalışılan bileşiklerin her biri için hesaplanmış olan molar ekstinksiyon katsayısı değerlerinin pH değerlerine göre değişimi Tablo (3.3.), (3.6) ve (3.9) da verilmiştir.

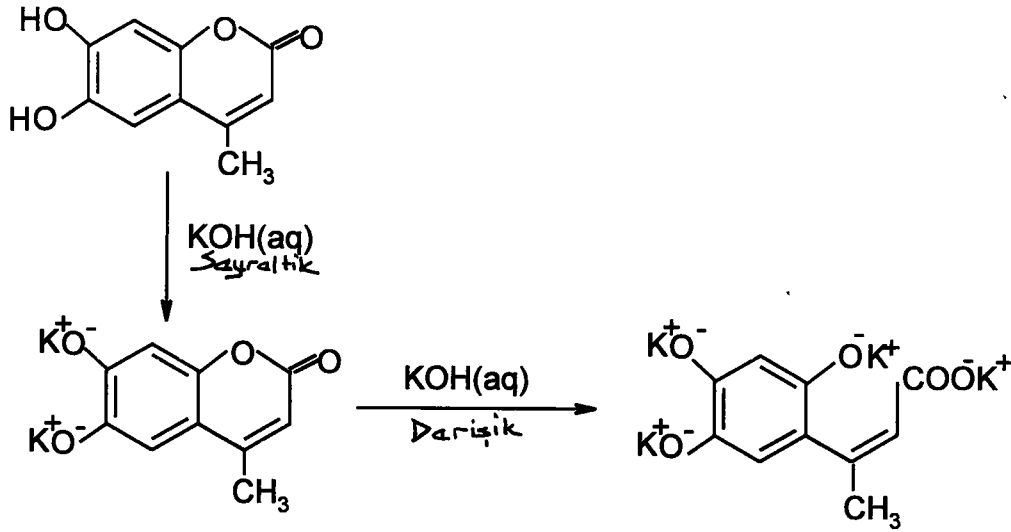
Literatürden [25] bu elektronik geçişlerin daha çok benzen halkası ve lakton α , β -doymamış bağındaki karbon atomları üzerinde meydana geldiği anlaşılmıştır.

Yapılan çalışmalardan kumarin türevlerinin 6. pozisyonundaki hidroksil grubunun verdiği pKa değerinin en düşük, 8. pozisyonunda yerleşmiş hidroksil grubunun verdiği pKa değerinin ise en büyük olduğu gözlenmiştir. Şöyle ki; 6 pozisyonundaki hidroksil grubuna ait pKa değeri 7.40, 8. pozisyonundakinin değeri ise 8.00 olduğu bulunmuştur. 6. pozisyondan 8. pozisyonuna gidildikçe pKa değerinde gözlenen bu artış, hidroksil grubunun hidrojeni ile piran halkasındaki oksijen atomları arasında hidrojen bağı kurulduğu şeklinde düşünülmüştür. Yani; hidrojen bağı kurulması hidroksil grubu hidrojeninin iyonizasyonunu zorlaştırmıştır. Söz konusu artış ayrıca karboksil grubuna doğru konjuge çift bağların delokalizasyonu ile de açıklanabilir. Bu görüşü şu bulgu desteklemektedir: Her bir

maddemiz ile ilgili olarak Tablo (3.3), (3.6) ve (3.9) dan da görüldüğü gibi, λ_{\max} değerleri pH yükseldikçe daha uzun dalga boylarına kaymaktadırlar (batokromik kayma). Bu kaymanın nedenlerinden biri de hidrojen bağı oluşumudur [25]. Komşu, oksijen-hidrojen atomları arasında hidrojen bağı kurulduğu zaman, oksijenin hidrojen bağı aracılığıyla elektron verebilmesi artmakta, bu da elektronik spektrumun daha uzun dalga boyuna kaymasına neden olmaktadır [25] .

(3.3), (3.6) ve (3.9) nolu tablolar incelendiğinde λ_{\max} değerlerinin tamamın pH 7'e kadar yaklaşık hep aynı iken, pH 8 de hepsinin λ_{\max} değerlerinde belirgin bir sıçrama gözlenmiştir. Bu sıçramalar çalışılan pH bölgesinde kumarin türevlerinin iyonlaştığını gösterir [24] .

Bazık bölgede yapılan çalışmalarda bileşiklerin hepsinin çözelti renklerinin, pH 11 ve üstündeki bölgede belirgin bir değişikliğe uğradıkları gözlenmiştir. Her birinin rengi bu bölgede bal sarısı rengine dönüşmüştür. Bu duruma; piran halkasındaki bir açılmanın neden olduğu düşünülmüştür. Halka açılma reaksiyonunun ise aşağıdaki şekilde olduğu düşünülmüştür.



KAYNAKLAR

1. Othmer, K. **Encyclopedia of Chemical Tech.** 7,106-107, John Willey and Sons (1976).
2. Kashmen, Y., Gustofson, K.R. & Cruqq, G.M. **Journal of Medical Chemistry.** 36, 110-111, (1993).
3. Pratt, D.E. **ACS Symposium Series**, 507, 54-57, (1992).
4. Badraw, N.M.; Elensari, A. & Elmeligre, S. **Revue Coumarine de Chimie.** 35, 777-783, (1990).
5. Miyauchi, N.; Ohada, Y & Kabagashi,T. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin.** 43, 1385-1387, (1995).
6. Shah, S.; Vgos, R. & Menta, R.H. **Journal of the Indian Chemical Society.** 68, 411-412. (1991).
7. Madakbaş, S. **Kumarin ve Kumestan Benzeri Bileşiklerin Elektrokimyasal İndirgenmesinin İncelenmesi.** Doktora Tezi. s. 3, İstanbul. (1999).
8. Savcı, H. & şahin, M. **Genel Kimya.** Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 568, s. 351, İstanbul. (1998).
9. Keskin, H., **Analitik Kimya ve Kimya Problemleri.** Okan Dağıtımçılık-Yayıncılık Ltd. şti., İstanbul. (1983).
10. Berkem, A.R. & Baykut, S.& Berkem, M. L.**Fizikokimya.** Cilt 2s.673. İst. Üniv. Yay. No:3628 (1994)
11. Perrin, D.D.; Dempsey, B. & Serjeant, E.P. **pKa Prediction for Organic Acids and Bases.** Champan and Hall. (1981).
12. Albert, A. & Serjant, E.P. **The Determination of Ionization Constants,** Third Edition, Champan and Hall. (1984).
13. Gündüz, T. **Kalitatif Analiz Ders Kitabı.** Bilge Yayıncılık, s. 25, Ankara. (1993).
14. Gillespie, R.J.; Humphresy, D.A.; Baird, C. & Robinson, E.A. **Chemistry.** Second Edition, Allyn And Bacon Inc. (1988).
15. Gündüz, T. **İnstrümental Analiz.**Gazi Kitabevi, s.183, Ankara. (1999).
16. Dölen, E. **Analitik Kimya Volumetrik Yöntemler.** Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 445, Sayı:21, İstanbul. (1988).

17. Richter, W. & Tinner, U. **Practical Aspects of Modern Titration**. Metrohm, s.12, Switzzeland. (1999).
18. Erdik, E. **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**. Gazi büro Kitabevi, S. 30, Ankara. (1993).
19. Albert, A. **Ionization Constant of Acids and Bases**, Butler & Tanner Ltd. s. 70, London. (1962).
20. Ewing, G.W. **Instrumental Methods of Chemical Analysis**, Mc Graw-Hill Book Co, (1975)
21. Helmy, A.M.A., **J. Elektroanal. Chem.**,420,259, (1997)
22. Moorhead, E.D., & Davis, P.H., **Analytical Chem.**, 45(13),199-205 (1973)
23. Perrin, D.D. & Dempsey, B. (1974) **Buffers for pH and Metal Ion Control**, Chpman and Hall.
24. Bulut,M. & Erk. Ç. **Improved Synthesis of Some Hydroxycoumarins**. 30(2), 99-104 (1996).Dyes and Pigments.
25. Traven, F.Valery. & Vorobjeva, Larisa I. **Electronic absorption spectra and structure of Hydroxycoumarin derivatives and their ionized forms**. 75,365-376 (1997).Can. J. Chem.
26. Ekin, N. **Bazı İlaç Etkili Maddelerin ve Organik Asitlerin İyonizasyon Sabitlerinin Tayini**.s. 96, İstanbul. (1993).